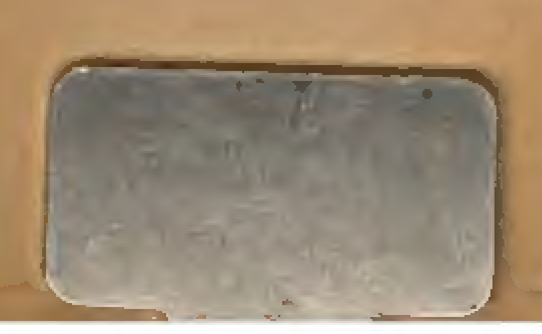
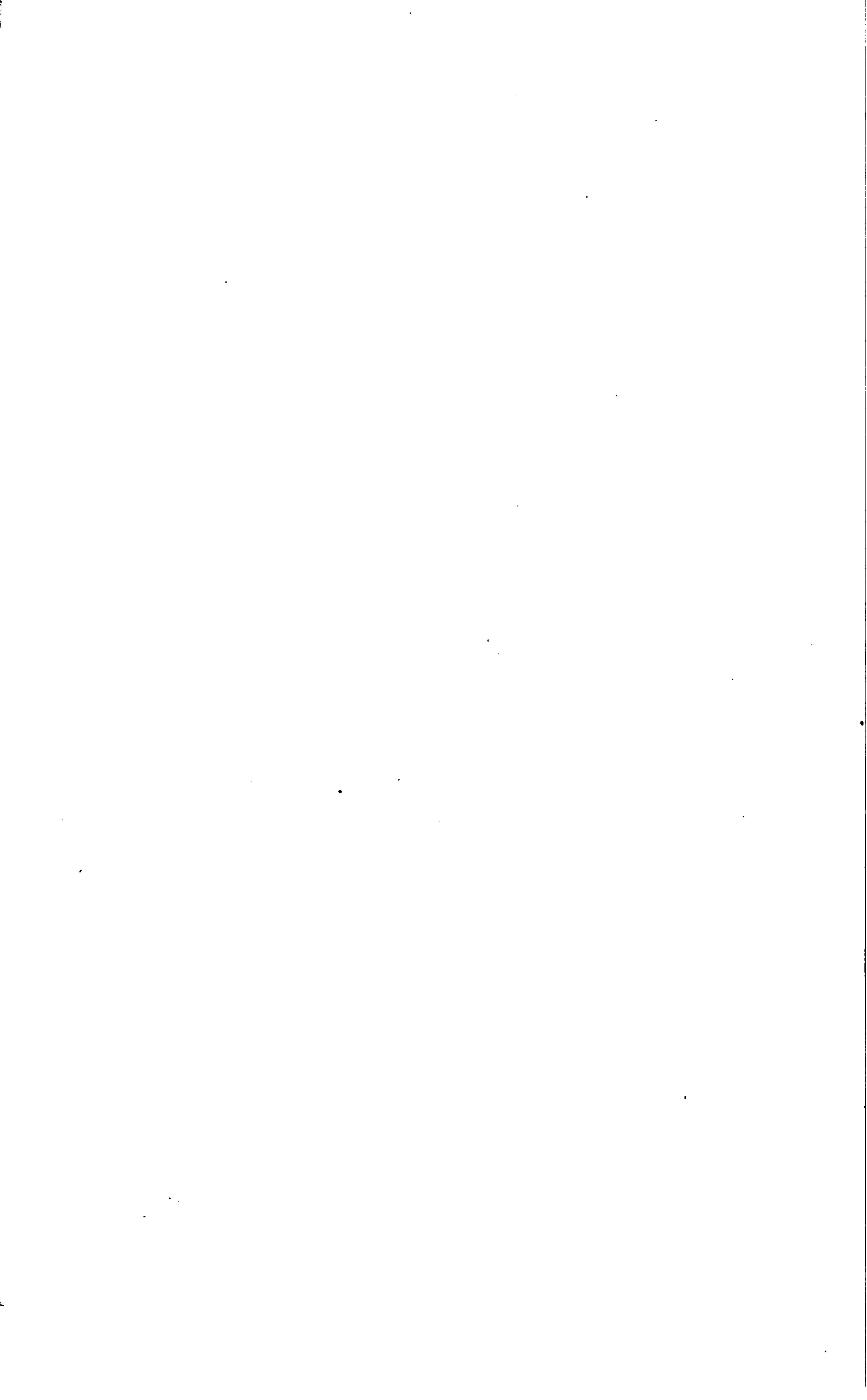

SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868





ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CLV.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1870.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXXIX.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1870.

Inhaltsanzeige des CLV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe. Elfte Abhandlung. Die isomeren Formen des Nitrotoluols; von F. Beilstein und A. Kuhlberg 1

Ueber die Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Bromäthylen und Brompropylen; von E. Reboul 29

Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin; von L. Çarius . . . 35

Ueber einige Flechten; von J. Stenhouse 50

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald:

77) Ueber das Toluylenoxyd oder Desoxybenzoïn, $C_{14}H_{12}O$; von H. Limpricht und H. Schwanert . . . 59

78) Ueber die Benzilsäure oder Diphenylglycolsäure; von Dr. A. Jena 77

79) Ueber das Benzoïn; von A. Jena und H. Limpricht 89

80) Notiz über das Dibenzoyl; von Dr. A. Jena . . . 104

Ueber das Trichlorhydrin und seine Isomeren; von M. Berthelot 105

Ueber die Homologen des Naphtalins; von R. Fittig und J. Remsen 112

Zur Kenntniſs einiger Zuckerarten (Glucose, Rohrzucker, Levulose, Sorbin, Phloroglucin); von H. Hlasiwetz und J. Habermann 120

Zweites Heft.

	Seite
Die Iva (Achillea moschata); von Dr. A. v. Planta-Reichenau	145
Die Therme von Ragaz-Pfäfers; von Demselben	161
Ueber die Chlorsalpetersäure- und die Bromsalpetersäure-Aether des Glycerins; von L. Henry	164
Ueber die Nichtexistenz des Chlorcyanwasserstoffs 2 CyCl . CyH; von Alex. Naumann und Emil Vogt	170
Ueber Uroxansäure und die chemische Constitution der Harnsäure; von Adolph Strecker	177
Ueber den Einfluſs des Wassers auf die wechselseitige Zersetzung von Salzen und die sie begleitenden Wärmewirkungen; von C. Marignac	185
Ueber das Verhalten des Platinchlorids gegen Kalk- und Barytwasser; von Emil Johannsen	204
Ueber die Jodwasserstoffsäure- und die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens und des Brompropylens; von E. Reboul	212
Bildung von Chlormaleïnsäure aus Benzol; von L. Carius . .	217
Untersuchungen über neue Platinderivate der Phosphorbasen; von A. Cahours und H. Gal	223
Ueber zwei neue Metallderivate des Glycerins; von P. Schottländer	230
Ueber einige mit der Weinsäure und der Aepfelsäure homologe Verbindungen; von H. Gal und J. Gay-Lussac	248
Ueber Brompikrin; von Th. Bolas und C. E. Groves	253
Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung des Salpetersäure-Anhydrids; von Odet und Vignon	255

Drittes Heft.

Seite

Ueber das Euxanthon und die Euxanthinsäure; von Adolf Baeyer 257

Ueber die Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Jodphosphonium; von Demselben 266

Untersuchungen über die Basen der Pyridin- und Chinolinreihe:

I. Ueber die Synthese des Picolins; von Demselben 281

II. Ueber das Aldehyd-Collidin; von E. Ador und Adolf Baeyer 294

III. Ueber Cinchonin-Chinolin; von N. Lubavin . . 311

Ueber die directe Vereinigung der Allyl-Verbindungen mit Chlorjod und unterchloriger Säure; von L. Henry 322

Ueber Dampfdichten der Essigsäure; von Alex. Naumann . . 325

Ueber ein aromatisches Glycol; von E. Grimaux 338

Ueber das Nilwasser; von O. Popp 344

Ueber die ägyptische Trona; von Demselben 348

Ueber die Zusammensetzung der Excremente von ägyptischen Fledermäusen; von Demselben 351

Untersuchungen über neue Derivate des Triäthylphosphins; von A. Cahours und H. Gal 355

Ueber Ccollpa; von Friedrich Schickendantz 359

Ueber den Propionyl-, den Butyryl- und den Valerylaldehyd; von J. Pierre und E. Puchot 362

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLV. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Elfte Abhandlung.

Die isomeren Formen des Nitrotoluols;

von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg*.

Pelletier und Walter *), welche zuerst das *Toluol* entdeckten — sie isolirten es aus den Destillationsproducten des Harzes von Pinus maritima — geben an, dafs Salpetersäure erst beim Kochen auf die Harznaphta (Toluol) einwirke, indem dabei eine neue, in Warzen krystallisirende Säure entstehe. — Deville **), welcher bald darauf das Toluol in gröfserer Menge unter den Destillationsproducten des Tolubalsams auffand, untersuchte eingehender das Verhalten desselben gegen *rauchende* Salpetersäure und stellte zuerst *Nitrotoluol* und *Dinitrotoluol* rein dar. Nach Deville ist das Nitrobenzoën (Nitrotoluol) eine farblose, bei 225° siedende Flüssigkeit, von bittermandelartigem Geruch und süfsem Geschmack. Das spec. Gew. desselben fand er bei 16° = 1,18 und die Dampfdichte = 4,95. Diese Angaben waren bis vor

*) Berzelius' Jahresber. XIX, 612.

**) Diese Annalen XLIV, 306.

wenig Jahren allgemein anerkannt. In der That, sieht man von einer flüchtigen Angabe von Glénard und Boudault*) ab, welche Toluol (Dracyl) unter den Destillationsproducten des Drachenbluts fanden und behaupteten, das Nitrotoluol (Nitrodracyl) könne für sich nicht unzersetzt destillirt werden (offenbar nur wegen eines Rückhaltes an gleichzeitig gebildetem Dinitrotoluol), so fanden Deville's Angaben vielseitige Bestätigung. Wir führen nur an: Hofmann**); E. Kopp***), der für Nitrotoluol den Siedepunkt 230° angiebt; Wilson †), der den Siedepunkt 220 bis 225° fand, an aus Steinkohlentheeröl gewonnenem Toluol; Cahours ††), mit aus rohem Holzgeist abgeschiedenem Material. In neuester Zeit endlich giebt C. M. Warren †††) für Nitrotoluol den corrigirten Siedepunkt 225,9°, und Fittig und Tollens*), aus synthetischem Toluol bereitet, den *constanten* Siedepunkt 222 bis 223°.

Um so auffallender mufste die Beobachtung Jaworsky's**) erscheinen, dem es gelungen war, ein *festes* Nitrotoluol von erheblich höherem Siedepunkt, als gewöhnlich angegeben, darzustellen. Als nämlich Jaworsky das gewöhnliche Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure löste und die Lösung mit Wasser verdünnte, erhielt er einen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt in farblosen glänzenden Krystallen anschofs, die bei 54° schmolzen, bei 238° constant und unzersetzt siedeten und genau die Zusammen-

---

*) Berzelius' Jahresber. XXV, 857.

**) Diese Annalen LIV, 12.

***) Gerhardt's Compt. rend. f. 1849, 149.

†) Diese Annalen LXXVII, 216.

††) Daselbst LXXVI, 286.

†††) Zeitschrift für Chemie 1865, 669.

*) Diese Annalen CXXXI, 307.

**) Zeitschr. für Chemie 1865, 222.

setzung des Nitrotoluols besafsen. Ja, er brauchte nur die Destillation des Nitrotoluols bis 240° fortzusetzen, so erstarrte der Retortenrückstand und gab abgeprefst und aus Alkohol umkrystallisirt dieselben Krystalle. Jaworsky vermuthete, das reine Nitrotoluol sei *fest* und durch flüssige Beimengungen werde ihm für gewöhnlich die Fähigkeit zu krystallisiren geraubt und auch sein Siedepunkt erniedrigt.

Jaworsky's Beobachtungen wurden mehrfach bestätigt und blieben auch der Industrie nicht unbekannt. Die Pariser Ausstellung von 1867 brachte grofse Mengen schön krystallisirten Nitrotoluols. Alexeyeff fand Jaworsky's Ansicht von der Natur des Nitrotoluols um so eher begründet *), als er aus *festem* Nitrotoluol genau dasselbe Azotoluid erhielt, wie aus flüssigem. Zugleich bemerkte er **), dafs festes Nitrotoluol, mit Zinn und Salzsäure reducirt, *sofort festes* Toluidin lieferte, was früher, wo nur flüssiges Nitrotoluol angewandt wurde, nie gelungen war. — Endlich beschäftigte sich Kekulé ***) eingehender mit der Natur des Nitrotoluols.

Kekulé fand, dafs beim Destilliren des Nitrotoluols die gröfste Menge zwischen 220 und 225° übergeht, und dafs *bei etwa 223° das Thermometer auffallend constant bleibt.* Was über 233° übergeht, erstarrt bald krystallinisch und auch die vorher aufgefangenen Antheile setzen häufig Krystalle ab. Bei jeder neuen Rectification wiederholt sich dasselbe Verhalten, und es gelingt leicht, viel festes Nitrotoluol zu gewinnen. Für letzteres wurden Jaworsky's Angaben bestätigt und Kekulé fügt hinzu, dafs es sofort ein festes Toluidin liefere und durch Chromsäure weit leichter und ausgiebiger zu Para-Nitrobenzoësäure oxydirt werde. Was

---

*) Zeitschrift für Chemie 1866, 269.

**) Bull. soc. chim. VII, 376.

***) Zeitschrift für Chemie 1867, 225.

die niedriger siedende Portion anbetrifft, so soll der *scheinbar* constante Siedepunkt (223°) bei weiterer Destillation verschwinden; „*es destilliren stets beträchtliche Quantitäten bei niedrigeren und höheren Temperaturen über.*" Aus diesem flüssigen Nitrotoluol erhielt Kekulé ein *flüssiges* Toluidin, in welchem er die Gegenwart von *Anilin* nachwies. Als er endlich ein äquivalentes Gemenge von festem Nitrotoluol und Nitrobenzol destillirte, stieg das Thermometer direct auf 220°, blieb lange bei etwa 223° und die bei Weitem gröfste Menge destillirte unter 227°. Kekulé hält es nach diesen Versuchen „*zum Mindesten für sehr wahrscheinlich, dafs der Körper, den man seither für Nitrotoluol ansah, nichts Anderes ist, als ein Gemenge von Nitrotoluol und Nitrobenzol*", und dafs man „*scheinbar constante Siedepunkte mit mehr Mifstrauen aufnehmen mufs, als diefs seither häufig geschehen ist.*"

Es wurde schon oben berührt, dafs das aus gewöhnlichem *flüssigem* Nitrotoluol dargestellte Toluidin zunächst stets *flüssig* erhalten wird und durch fortgesetzte Reinigung den festen Zustand annimmt. Durch ein eingehendes Studium fand nun Rosenstiehl*), dafs das rohe *flüssige* Toluidin ein Gemenge ist von *festem* Toluidin und einer *flüssigen isomeren* Modification, die er *Pseudotoluidin* nannte. Demzufolge betrachtete Rosenstiehl**) das *flüssige* Nitrotoluol als eine isomere Form des festen, und gab daher zuerst an, dafs beim Nitriren des Toluols *zwei* Nitrotoluole entstehen. Da jedoch hierbei die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dafs das Toluol selbst ein Gemenge zweier isomerer Kohlenwasserstoffe sei und nur deshalb zwei isomere Nitroderivate liefere, so untersuchte Rosenstiehl das Verhalten von

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 557.

**) Daselbst 1869, 190.

Toluol von verschiedenstem Ursprung gegen Salpetersäure. Es wurde Toluol angewandt, das zuvor der Rothglühhitze ausgesetzt worden war, ferner ein Toluol bei der Zersetzung des Xylols in Glühhitze erhalten, synthetisches Toluol (nach Fittig und Tollens) und Toluol aus Tolubalsam. Stets wurden zwei Nitrotoluole erhalten. Endlich reducirte Berthelot *) festes Toluidin und Rosenstiehl's Pseudotoluidin mit HJ, und erhielt auch hier in beiden Fällen ein Toluol, das gegen HNO_3 stets einerlei Verhalten zeigte.

Nachdem durch diese ausgedehnten Versuche die Doppelbildung des Nitrotoluols aufser allen Zweifel gestellt war, lag die Vermuthung nahe, Kekulé's constant bei 223⁰ siedendes Nitrotoluol sei diese zweite flüssige Modification, und es ist zu verwundern, dafs Rosenstiehl keine Versuche in dieser Richtung angestellt hat. Wir werden in der That im Folgenden zeigen, dafs es leicht gelingt, durch blofse Destillation das rohe Nitrotoluol in seine beiden Componenten zu spalten. Doch war diese Beobachtung nicht der Ausgangspunkt der nachfolgenden Untersuchung. Wir hatten uns die Frage gestellt, zu entscheiden, welche Nitrogruppe bei partieller Reduction des Dinitrotoluols zuerst reducirt wird. Läfst man Schwefelwasserstoff in der Kälte auf Dinitrotoluol einwirken, so wird bekanntlich nur *eine* Nitrogruppe angegriffen. Ersetzt man nun, nach dem Verfahren von Griefs, die gebildete Amidogruppe durch H, so konnten wir hoffen, *festes*, d. h. „reines" Nitrotoluol zu erhalten, oder eine *isomere* Modification. Der Versuch ergab das letztere und wir fanden dann unser neues *βNitrotoluol* im rohen, flüssigen Nitrotoluol **).

---

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 190.

**) Vorläufige Mittheilung : Zeitschrift für Chemie 1869, 280 u. 521.

I. *Para-Nitrotoluol*, $C_6H_4(NO_2)_p . CH_3$.

Wir verstehen unter *Para-Nitrotoluol* die *feste* Modification des letzteren. Die Abscheidung aus dem rohen flüssigen Nitrotoluol erfolgt nach Jawörsky oder Kekulé. Da es uns gelang, aus diesem rohen Material auch die flüssige Modification (*Meta-Nitrotoluol*) rein abzuscheiden, so lassen wir hier zunächst die Behandlung des Toluols mit Salpetersäure folgen.

Darstellung des Nitrotoluols. — Wir benutzten ein aus englischem Benzol selbstbereitetes Toluol. Das käufliche Product wird zunächst längere Zeit mit festem Kali unter häufigem Umschütteln behandelt. Das so vom Phenol befreite Material wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) geschüttelt und in Quantitäten von etwa 30 Pfund aus kupfernen Blasen fractionirt destillirt. Man fängt zwischen je 2° auf und setzt die Destillation so lange fort, bis bei zwei aufeinander folgenden Destillationen der Siedepunkt sich nicht mehr ändert. Unser Toluol siedete vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 110,5 und 111,5°.

Zum Nitriren ist es nicht vortheilhaft, eine allzustarke Salpetersäure anzuwenden. Die Ausbeute wird vermindert in Folge gleichzeitiger Oxydation und namentlich weiter gehender Nitrirung. Wir wendeten stets ein Gemisch von 2 Vol. käuflicher rauchender Salpetersäure und 1 Vol. roher Salpetersäure an. Ein solches Gemisch zeigt etwa 46,5° B. = 1,475 spec. Gew. Man giefst dasselbe tropfenweise in das *kalt gehaltene* Toluol, schüttelt nach jedem Säurezusatz gut um und fährt mit dem Säurezusatz fort, bis keine erhebliche Einwirkung mehr stattfindet, d. h. bis sich eine homogene Flüssigkeit bildet. Man fällt nun mit Wasser, schüttelt mit Ammoniak zur Entfernung der gleichzeitig gebildeten Säuren und destillirt das wie bekannt gewaschene und ent-

wässerte Product. Hat man in der obigen Weise das Toluol nitrirt, so darf man dreist bis zu Ende destilliren, ohne die Möglichkeit einer Explosion befürchten zu müssen. Man fängt zwischen je 2⁰ auf und setzt das Fractioniren 15 bis 20mal fort. So erhält man endlich zwei Hauptportionen, von denen die eine bei 222 bis 223⁰ siedet, sie ist reines *Meta-Nitrotoluol*, und die andere bei 235 bis 236⁰, sie ist *Para-Nitrotoluol*. Beim anfänglichen Destilliren sind die einzelnen Fractionen wenig verschieden, bald aber häuft sich die Flüssigkeit bei den angeführten Grenzen und zuletzt ändert sich der Siedepunkt bei jeder neuen Destillation nicht mehr. Was nun bei den zwischenliegenden Temperaturen übergeht, ist verschwindend klein gegen das bei 222 bis 223⁰ oder 235 bis 236⁰ Siedende. Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dafs die Reindarstellung der beiden Isomeren erheblich erleichtert wird, wenn nicht zu kleine Mengen in Arbeit genommen werden. Wir wandten bei jeder Destillation nicht unter 1 bis 2 Pfund an.

Für die Gewinnung des *festen* Nitrotoluols ist es überflüssig, die Fractionirung bis zum Siedepunkt des letzteren fortzusetzen. Was über 230⁰ übergeht, erstarrt in der Kälte gröfstentheils nach einiger Zeit. Man befördert die Abscheidung durch ein Paar hineingeworfene Krystalle festen Nitrotoluols. Man saugt die Krystalle auf einem trockenen Filter, nach Bunsen, ab und destillirt nur das abfliefsende Flüssige. Das feste Nitrotoluol wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Läfst man eine kalt gesättigte alkoholische Lösung im Kolben langsam verdunsten, so erhält man grofse dicke Krystalle von Para-Nitrotoluol.

Wie man sieht, stimmen unsere Beobachtungen mit den Angaben Kekulé's scharf überein, und nur seine Angabe, der scheinbar constante Siedepunkt 223⁰ verschwinde bei weiterer Destillation, ist irrig. Je länger man destillirt, desto

schärfer tritt die Constanz des Siedepunktes hervor, und es ist überraschend, dafs ein so ausgezeichneter Beobachter, wie Kekulé, sich in diesen einfachen Beziehungen hat täuschen lassen.

Wir haben den bekannten Angaben über *Para-Nitrotoluol* wenig hinzuzufügen. Es schmilzt bei 54° und siedet ganz constant und unzersetzt bei 235 bis 236° *) (237° Kekulé, 238° Jaworsky). Es krystallisirt nach Tüttschew **) in (rhombischen oder monoklinen?) Prismen, deren einer Kantenwinkel 72°53′ beträgt. Durch Chromsäure wird es leicht zu Para-Nitrobenzoësäure oxydirt (Kekulé). Rosenstiehl ***) hat zwar angegeben, das krystallisirte Nitrotoluol oxydire sich äufserst langsam und gebe dabei reine Nitrobenzoësäure; er hat aber, durch eine Bemerkung Körner's †) veranlafst, seinen Irrthum zurückgenommen ††).

In auffallender Weise unterscheidet sich Para-Nitrotoluol von seinen Isomeren durch sein Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure. Festes Para-Nitrotoluol wird mit etwa der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure einige Tage lang in gelinder Wärme digerirt. Ist Alles verbunden, so verdünnt man mit Wasser und sättigt mit $BaCO_3$. Sollte hierbei eine stark braun gefärbte Lösung entstehen, so kocht man das durch Kochen eingedampfte Filtrat mit reinem Aetzbaryt und leitet dann CO_2 ein. Das Filtrat giebt nun gelbe Krystalle, die man nöthigenfalls noch einmal umkrystallisirt.

---

*) Wir bemerken ein für allemal, dafs wir wenig Werth auf unsere *absoluten* Temperaturangaben legen. Alle Beobachtungen wurden mit demselben Thermometer und unter gleichen Verhältnissen vorgenommen. Dadurch sind aber die *relativen* Angaben direct vergleichbar.

**) Bull. soc. chim. VII, 377 (1867).

***) Zeitschrift für Chemie 1869, 471.

†) Daselbst, 636.

††) Daselbst, 701.

Das *Baryumsalz* der *p-Nitrotoluolsulfosäure*, $[C_7H_6(NO_2)_pSO_3]_2Ba + 3H_2O$, scheidet sich beim Erkalten einer heifs gesättigten Lösung in grofsen schönen glänzenden Büscheln ab. Läfst man aber eine Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so scheiden sich grofse vierseitige breite Tafeln des wasserhaltigen Salzes ab. Die Krystalle verlieren alles Wasser über Schwefelsäure. Beim Erwärmen verlieren sie ihren Glanz, werden milchweifs und undurchsichtig. Merkwürdigerweise geht diese Umwandlung auch unter Wasser vor sich, beim Erwärmen der wässerigen Lösung oder beim Uebergiefsen der Krystalle mit heifsem Wasser. Daher sind die aus heifser Lösung anschiefsenden Krystalle meist wasserfrei.

1. 0,742 Grm. der Krystallbüschel verloren über H_2SO_4 0,062 H_2O und dann bei 150° noch 0,0015 H_2O.
2. 0,6475 Grm. Krystallbüschel verloren über H_2SO_4 0,0555 H_2O und dann bei 150° noch 0,002 H_2O, und gaben 0,2355 $BaSO_4$.
3. 0,894 Grm. Nadeln verloren über H_2SO_4 0,077 H_2O und dann bei 150° Nichts, und gaben 0,323 $BaSO_4$.
4. 0,825 Grm. Büschel verloren 0,069 H_2O.
5. 24,282 Grm. einer bei 18,5° gesättigten Lösung gaben 0,321 $BaSO_4$.
6. 24,712 Grm. einer bei 16,5° gesättigten Lösung von einer anderen Darstellung gaben 0,3245 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
$2[C_7H_6(NO_2)SO_3]$	432	—	—	—	—	—
Ba	137	24,08	—	23,5	23,4	—
	569					
$3H_2O$	54	8,67	8,6	8,8	8,6	8,4
	623					

100 Th. H_2O lösen:

bei 18,5° = 3,34 Th. Salz.
„ 16,5° = 3,31 „ „

Dieses ist demnach das von Jaworsky *) zuerst dargestellte Salz. Das von anderen Beobachtern beschriebene Salz mit $2 H_2O$ ist kein Derivat des festen Nitrotoluols, sondern ist das später zu erwähnende Salz.

Das *Bleisalz*, $2[C_7H_6(NO_2)SO_3]Pb + 3 H_2O$, krystallisirt in glänzenden blafsgelben Krystallbüscheln. Es verliert langsam über Schwefelsäure 2 Mol. Krystallwasser, während das letzte erst in höherer Temperatur entweicht.

1. 0,7665 Grm. verloren über H_2SO_4 0,037 H_2O und dann bei 160° noch 0,0195 H_2O.
2. 0,639 Grm. verloren über H_2SO_4 0,0315 H_2O und dann bei 160° 0,0185 H_2O.
3. 1,213 Grm. verloren über H_2SO_4 0,058 H_2O und dann bei 160° 0,036 H_2O, und gaben 0,3905 PbO.
4. 1,0725 Grm. verloren 0,0835 H_2O und gaben 0,3455 PbO.
5. 0,5755 Grm. verloren 0,045 H_2O.

	Berechnet		Gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
$2[C_7H_6(NO_2)SO_3]$	432	—	—	—	—	—	—
Pb	207	32,4	—	—	32,4	32,4	—
	639						
$2 H_2O$	36	5,2	4,8	4,9	4,8 }	7,8	7,8
H_2O	18	2,6	2,5	2,9	3,0 }		
	693.						

Um über die Natur der gebildeten Sulfosäure näheren Aufschlufs zu erlangen, wurde die Löslichkeit der ersten und letzten Krystallisation des Bleisalzes bestimmt.

1. 26,984 Grm. Lösung der ersten Krystallisation bei 19° gaben 1,2495 PbO.
2. 15,5195 Grm. der bei 19° gesättigten Lösung der letzten Krystallisation gaben 0,715 PbO.

100 Th. H_2O lösen bei 19° :

von der ersten Krystallisation 15,3 Th. Salz.
" " letzten " 15,2 " " .

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 222.

Hiermit ist der Nachweis geliefert, *dafs beim Behandeln des Para-Nitrotoluols mit Schwefelsäure nur Eine Sulfosäure entsteht.*

Die *Paraamido-Toluolsulfosäure*, $C_7H_6(NH_2)_p . SO_3H + H_2O$, stellten wir dar, indem wir zunächst das Bleisalz mit Ammoniumcarbonat zerlegten, die Lösung zur Trockne verdunsteten, den Rückstand mit concentrirtem NH_3 übergossen und H_2S einleiteten. Hierauf wurde erwärmt, abermals H_2S eingeleitet, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit verdünntem HCl einige Zeit gekocht und endlich filtrirt. Beim Erkalten krystallisirte die freie Säure in blafsgelblichen glänzenden langen breiten Säulen. Die Säure enthält 1 Molecul Krystallwasser, das nicht über H_2SO_4 sondern erst bei höherer Temperatur entweicht.

0,870 Grm. verloren Nichts über H_2SO_4, aber bei 190° 0,078 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8,78	8,97.

II. *Meta-Nitrotoluol*, $C_6H_4(NO_2)_m . CH_3$.

Die Abscheidung dieser Modification aus rohem Nitrotoluol wurde bereits oben angegeben. Verfährt man genau nach Vorschrift, so hat die Darstellung desselben keine Schwierigkeit. Wir bemerken diefs ausdrücklich mit Rücksicht auf die Behauptung Rosenstiehl's *), der es für unmöglich hält, die beiden Modificationen durch blofse Destillation zu trennen. Rosenstiehl fand in einem constant bei 221° siedenden Nitrotoluol noch eine 17,4 pC. Toluidin entsprechende Menge festen Nitrotoluols. Er giebt nicht an, wie oft und in welchen Grenzen er die Fractionirung ausgeführt hat. Von der Reinheit des Nitrotoluols kann man sich leicht überzeugen, indem man dasselbe in

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 640.

Toluidin überführt, die erhaltenen Basen an Oxalsäure bindet und die Salze mit Aether behandelt. Die kleinste Menge festen Nitrotoluols giebt sich durch die absolute Unlöslichkeit des entsprechenden Oxalates kund. Unser für rein angenommenes Product enthielt höchstens Spuren von festem Nitrotoluol beigemengt. Rosenstiehl wird daher nicht nach unserer Vorschrift verfahren sein und die Destillation nicht so oft und in so engen Grenzen, wie wir es verlangen, ausgeführt haben.

Die geringsten Zweifel an der Möglichkeit der Reindarstellung des Meta-Nitrotoluols verschwinden aber bei der Anwendung einer Reaction, welche uns gestattet, diesen Körper in absoluter Reinheit zu gewinnen. Es geschieht diefs durch partielle Reduction des Dinitrotoluols.

Es ist bekannt, dafs Dinitrobenzol u. s. w. beim Behandeln mit Schwefelammonium *in der Kälte* nur *eine* Nitrogruppe gegen NH_2 eintauschen. Auf diese Weise hat Cahours *) bereits vor längerer Zeit aus Dinitrotoluol das Nitrotoluidin dargestellt. Behandelt man letzteres, nach Griefs, mit salpetriger Säure und Alkohol, so wird bekanntlich die NH_2-Gruppe gegen H ausgetauscht, und man erhält einen Körper von der Zusammensetzung des *Nitrotoluols*. So lange nur *eine* Modification des letzteren (das feste) bekannt war, ergab sich also die interessante Frage : wird bei partieller Reduction des Dinitrotoluols die ursprünglich im Nitrotoluol enthaltene Nitrogruppe, oder die bei Bildung des Dinitrotoluols neu eintretende Nitrogruppe reducirt? Bei Verarbeitung des Productes nach Griefs müfste im ersten Falle ein neues, im letzten aber festes Nitrotoluol entstehen. Da nun aber das nitrirte Toluol als ein Gemenge zweier Isomerer erkannt ist, mufs die Frage anders gestellt werden.

---

*) Jahresbericht für Chemie 1849, 408 und 1850, 492.

Bei der grofsen Uebereinstimmung der Angaben über *Dinitrotoluol* mufs angenommen werden, dafs dieser Körper durchaus homogen ist. Da derselbe also sowohl aus Para- wie aus Meta-Nitrotoluol entsteht, so müssen folglich in demselben auch die beiden Nitrogruppen an der Para- und Metastelle stehen. Es fragt sich also, wird durch den H_2S *in der Kälte* die erstere oder die letztere Gruppe reducirt. Einmal mufs dann Meta-, das anderemal Para-Nitrotoluol dargestellt werden können. Der Versuch hat das erstere entschieden.

Dinitrotoluol. — Um diesen Körper in gröfserer Menge darzustellen, giefst man Toluol in rauchende Salpetersäure, ohne besonders für Abkühlung zu sorgen. Anfangs kann man bei der Heftigkeit der Reaction nur tropfenweise zusetzen. Läfst die Reaction gegen Ende nach und trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung öliger Tropfen, so giebt man noch Salpetersäure hinzu, bis Alles gelöst ist, und fügt nun unter Abkühlen allmälig ein gleiches Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure hinzu. Es tritt jetzt abermals eine sehr heftige Reaction ein, die man durch Kühlen mäfsigt, und nach deren Beendigung man die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang in gelindem Sieden erhält. Man giefst dann die saure Flüssigkeit in Schnee, wobei durch die bedeutende Temperaturerniedrigung nicht nur das Dinitrotoluol sofort fest herausfällt, sondern auch nur unbedeutende Mengen in der Lauge gelöst bleiben. Man filtrirt ab, wascht mit kaltem Wasser und krystallisirt nach dem Trocknen aus Schwefelkohlenstoff um.

Das reine *Dinitrotoluol* krystallisirt in fast weifsen langen Nadeln. Es schmilzt bei 70,5° [nach Deville *) bei 71°], löst sich leicht in Benzol, schwer in kaltem Aether oder

*) Berzelius' Jahresber. XXII, 361.

Alkohol, leichter beim Kochen. In kaltem Schwefelkohlenstoff ist es noch weniger löslich, leichter in siedendem; daher ist Schwefelkohlenstoff das geeignetste Material zur Reinigung des Dinitrotoluols. Es ist uns nicht gelungen, das Dinitrotoluol mit wasserfreier Schwefelsäure zu verbinden.

β Nitrotoluidin, $C_6H_3(NH_2)_p(NO_2)_m . CH_3$. — Bei der geringen Löslichkeit des Dinitrotoluols in kaltem Alkohol erscheint es nicht zweckmäfsig, eine alkoholische Lösung desselben zu reduciren. Man übergiefst das Dinitrotoluol mit Weingeist, fügt etwas concentrirtes NH_3 hinzu und leitet in die abgekühlte Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln Schwefelwasserstoff. Man überläfst die mit H_2S gesättigte Flüssigkeit mehrere Stunden der Ruhe, leitet abermals H_2S ein und fällt endlich, sobald keine weitere Einwirkung mehr sichtbar, durch eine genügende Menge H_2O. Meist scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beim Stehen eine farblose Flüssigkeitsschichte am Boden des Kolbens aus. Dieselbe ist eine wässerige Lösung von *Ammonium-Hyposulfit*, dessen Bildung Arppe *) bei gleicher Reduction des Dinitrobenzols beobachtete.

Das durch H_2O gefällte β Nitrotoluidin zieht man durch eine verdünnte Säure aus und fällt die saure Lösung durch NH_3. Die vom rohen Nitrotoluidin abfiltrirte Lösung säuert man mit HCl an, verdunstet, zur Zerstörung der Hyposulfite, zur Trockne, zieht den Rückstand mit verdünntem HCl aus und fällt mit NH_3. So erhält man noch eine geringe Menge des Nitrotoluidins. Zur völligen Reinigung wird letzteres noch ein- oder zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

0,276 Grm. über H_2SO_4 getrocknet gaben 0,5575 CO_2 und 0,1325 H_2O.

---

*) Diese Annalen XCVI, 114.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	55,3	55,3
H_8	8	5,3	5,3
N_2	28	18,4	—
O_2	32	21,0	—
	152	100,0.	

β Nitrotoluidin krystallisirt aus H_2O in gelben glänzenden breiten Nadeln. Es löst sich ziemlich leicht in siedendem H_2O, sehr wenig in kaltem. In Benzol und namentlich in Aether ist es leicht löslich. In kaltem Alkohol löst es sich ziemlich leicht, äufserst leicht in siedendem. In CS_2 ist es schwer, leichter beim Erwärmen löslich und krystallisirt daraus in feinen kleinen gelben Nadeln. Es schmitzt bei 77,5°.

Nach dem Vorschlage Arppe's *) wird das aus Dinitrobenzol entstehende Reductionsproduct *Para-Nitranilin* genannt, zum Unterschiede von dem durch Nitriren der Anilide erhaltenen Isomeren. Wir hatten daher Anfangs **) dieselbe Bezeichnung gewählt, müssen sie aber als unpassend aufgeben, da der Begriff *Para* in der Benzoëreihe eine ganz bestimmte Stellung einschliefst. Rationell müfste unsere Verbindung genannt werden : *Metanitro-Paratoluidin*.

Zieht man das rohe *β* Nitrotoluidin mit Säure aus, so hinterbleibt ein Rückstand, der aus Schwefel, zuweilen unverändertem Dinitrotoluol und einer (oder mehreren) organischen schwefelhaltigen Verbindung besteht. Behandelt man ihn mit CS_2, so geht neben Schwefel die organische Verbindung in Lösung und kann vom gelösten Schwefel durch Weingeist getrennt werden. Zurück bleibt eine andere Substanz. Bekanntlich hat Arppe (a. a. O.) aus dem Dinitrobenzol auf diese Weise eine *Nithialin* genannte Substanz $C_{12}H_{16}N_4S_4O$ isolirt.

*) Diese Annalen XCIII, 357.

**) Zeitschrift für Chemie 1869, 280.

Salpetersaures βNitrotoluidin entsteht leicht durch Lösen der Base in verdünnter HNO_3 und Umkrystallisiren des gebildeten Salzes aus Wasser. Kleine gelblich gefärbte glänzende Blättchen. In heifsem H_2O leicht, in kaltem schwer löslich. Schmilzt unter Bräunung bei 185°. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist das Salz wasserfrei: $C_7H_8(NO_2)N.HNO_3$.

0,301 Grm. über H_2SO_4 getrocknet gaben 0,428 CO_2 und 0,1135 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	39,1	38,8
H_9	9	4,2	4,2
N_3	42	19,5	—
O_5	80	37,2	—
	215	100,0.	

Das *salzsaure* Salz $C_7H_8(NO_2)N.HCl$ krystallisirt beim Erkalten einer wässerigen Lösung in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln. In heifsem H_2O sehr leicht löslich. Schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

0,563 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,418 AgCl.

	Berechnet	Gefunden.
Cl	18,8	18,4

Das *schwefelsaure* Salz $2(C_7H_8N_2O_2).H_2SO_4 + 2H_2O$ krystallisirte in fleischfarbenen, sehr feinen kleinen Nadeln, die sich sternförmig aneinander lagerten. Es ist in kochendem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem aber schwerer, wie das salzsaure Salz.

0,419 Grm. der lufttrockenen Krystalle gaben 0,228 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	22,4	22,8.

Meta-Nitrotoluol aus βNitrotoluidin. — Wir sind dabei genau den Angaben von Griefs *) gefolgt. Es wurde also zunächst das salpetersaure Salz durch HNO_2 in *salpetersaures*

*) Diese Annalen CXXXVII, 47 u. 69.

β Diazonitrotoluol, $C_7H_6(NO_2)N_2 . NO_3$, verwandelt, letzteres in die schwefelsaure Verbindung übergeführt und das trockene Sulfat durch Kochen mit absolutem Alkohol zerlegt. Man destillirte dann den Alkohol ab und erhielt durch Destilliren mit Wasser das freie *Meta-Nitrotoluol*, welches sich schon nach einmaligem Rectificiren als völlig rein erwies. Die folgenden Formeln veranschaulichen den Vorgang :

I. $\beta C_7H_6(NO_2)NH_2 . HNO_3 + HNO_2 = \beta C_7H_6(NO_2)N_2 . NO_3 + 2H_2O.$

II. $\beta C_7H_6(NO_2)N_2 . NO_3 + H_2SO_4 = \beta C_7H_6(NO_2)N_2 . HSO_4 + HNO_3.$

III. $\beta C_7H_6(NO_2)N_2 . HSO_4 + C_2H_6O = C_7H_7(NO_2) + H_2SO_4 + C_2H_4O + N_2.$

Die Ausbeute ist nicht sonderlich günstig : man erhält kaum die Hälfte der theoretischen Menge.

0,209 Grm. gaben 0,4695 CO_2 und 0,1025 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	61,3	61,2
H_7	7	5,1	5,4
NO_2	46	—	—
	137.		

Dieses *Meta-Nitrotoluol* erwies sich als völlig identisch mit dem aus rohem Nitrotoluol abgeschiedenen. Es siedete constant bei 222 bis 223° und hatte bei 23,5° ein spec. Gew. = 1,163, während wir für das durch Nitriren erhaltene Product denselben Siedepunkt und bei 23° das spec. Gew. = 1,162 fanden. Vom Para- und dem im Folgenden zu beschreibenden Ortho-Nitrotoluol unterscheidet sich das Meta-Nitrotoluol in auffallendster Weise durch sein Verhalten gegen Chromsäure.

Zu den nachfolgenden Versuchen wurde stets dieselbe Mischung benutzt: 10 Th. Nitrotoluol, 40 Th. $K_2Cr_2O_7$, 55 Th. H_2SO_4, mit dem doppelten Volumen H_2O verdünnt. Während hierbei das Para-Nitrotoluol leicht in Para-Nitrobenzoësäure überging, blieb das Meta-Nitrotoluol (direct oder aus Dinitro-

toluol erhalten) nach mehrtägigem Kochen fast unverändert. Ein kleiner Theil war vollständig verbrannt, und es gelang uns aus der Flüssigkeit nur Spuren einer Säure abzuscheiden, deren Menge keine weitere Beobachtung gestattete.

Meta-Nitrotoluolsulfosäure wurde wie beim Para-Derivat angegeben bereitet. Wir stellten die Versuche parallel an mit aus rohem Nitrotoluol durch Fractioniren abgeschiedenem Material (a) und mit aus Dinitrotoluol bereitetem (b).

Das *Baryumsalz* der m Nitrotoluolsulfosäure, $2[C_7H_6(NO_2)SO_3]Ba + 2H_2O$, krystallisirt in glänzenden Schuppen, auch wohl in körnigen Krystallen, und unterscheidet sich vom vorhin beschriebenen isomeren Salz durch einen anderen Krystallwassergehalt und eine sechsmal geringere Löslichkeit in kaltem Wasser. Ferner dadurch, dafs es über Schwefelsäure *kein* Krystallwasser verliert.

a) 1. 0,252 Grm. verloren Nichts über Schwefelsäure, aber bei 150° 0,0145 H_2O, und gaben 0,0965 $BaSO_4$.

2. 18,939 Grm. Lösung bei 19,5° gesättigt gaben 0,0445 $BaSO_4$.

3. 12,896 Grm. Lösung von 19,5° gaben 0,0305 $BaSO_4$.

b) 4. 0,6005 Grm. verloren Nichts über Schwefelsäure, bei 150° 0,036 H_2O, und gaben 0,2295 $BaSO_4$.

5. 0,6935 Grm. verloren erst bei 160° 0,0405 H_2O und gaben 0,2675 $BaSO_4$.

6. 18,328 Grm. Lösung bei 18,2° gesättigt gaben 0,041 $BaSO_4$.

7. 15,4285 Grm. Lösung von 18,2° gaben 0,036 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden 1.	4.	5.
Ba	24,08	23,89	23,9	24,08
$2H_2O$	5,95	5,75	6,0	5,84.

100 Th. H_2O lösen vom

	2.	3.
a-Salz bei 19,5°	0,577	0,581
	6.	7.
b-Salz bei 18,2°	0,549	0,574.

Dieses Salz hat Märcker *) zuerst erhalten, als er *Sulfocressol* (Metabenzylsulfhydrat C_7H_8S) mit Salpetersäure behandelte. Dann beobachteten es Otto und v. Gruber **) bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf toluolschweflige Säure. Der mit der Angabe von Jaworsky (s. oben) nicht übereinstimmende Wassergehalt veranlafste Kekulé ***), die Existenz zweier isomerer Nitrotoluolsulfosäuren anzunehmen, von denen die eine durch Nitrirung der Toluolsulfosäure, die andere aber durch Anlagerung von SO_3 an Nitrotoluol entstehen würde. Darauf hin hat Bek †) nachzuweisen gesucht, dafs in den beiden angeführten Fällen doch nur *eine* Sulfosäure entsteht. Bek's Resultate sind aber jetzt anders zu deuten. Bek verband das rohe Nitrotoluol mit Schwefelsäure und erhielt daher zunächst eine Krystallisation des schwerlöslichen Metasalzes. Er hat aber übersehen, dafs in der Mutterlauge ein sechsmal löslicheres isomeres (Para-) Salz enthalten ist. Dann nitrirte er die rohe Toluolschwefelsäure, von der aber Engelhardt und Latschinoff ††) nachwiesen, dafs sie aus einem Gemenge zweier isomerer Säuren besteht. Bek's Versuch war also nicht entscheidend und mufste mit homogenem Material wiederholt werden. Einer gefälligen Privatmittheilung Engelhardt's zufolge ist es, nach in seinem Laboratorium angestellten Versuchen, die α-Toluolschwefelsäure, welche beim Nitriren unsere Meta-Nitrotoluolsulfosäure liefert. Dafs hierbei kein Derivat des festen Nitrotoluols entstehen kann, ist einleuchtend. Engelhardt und Latschinoff †††)

---

*) Diese Annalen CXXXVI, 83.

**) Daselbst CXLV, 20.

***) Lehrbuch III, 222.

†) Zeitschrift für Chemie 1869, 209.

††) Daselbst, 617.

†††) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1869, 661.

haben nachgewiesen, dafs die α-Toluolschwefelsäure beim Schmelzen mit KHO reine *Para-Oxybenzoësäure* liefert. Sie enthält also den Rest SO_3H genau an derselben Stelle, wo im Para-Nitrotoluol die Nitrogruppe steht. Beim Nitriren geht daher NO_2 auf die Metastelle, gerade wie beim Verbinden des α*Meta*-Nitrotoluols mit Schwefelsäure letztere auf die Parastelle geht. Wir sehen also, *dafs sich Toluol gegen rauchende Schwefelsäure genau wie gegen rauchende Salpetersäure verhält.*

Das *Bleisalz* der mNitrotoluolsulfosäure, $2[C_7H_6(NO_2)SO_3]Pb + 2H_2O$, bildet blendend weifse glänzende Krystallbüschel feiner Nadeln. Es verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure.

a) 1. 0,4265 Grm. verloren Nichts über Schwefelsäure, und bei 160° 0,0235 H_2O.
2. 0,376 Grm. verloren bei 160° 0,020 H_2O und gaben 0,1225 PbO.
3. 51,1955 Grm. Lösung von 18° gaben 0,135 PbO.

b) 4. 0,454 Grm. gaben 0,023 H_2O und 0,148 PbO.
5. 0,519 Grm. gaben 0,0275 H_2O.
6. 53,8915 Grm. Lösung von 18° gaben 0,1465 PbO.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	4.	5.
Pb	32,4	—	32,0	32,1	—
$2H_2O$	5,3	5,5	5,3	5,1	5,3

100 Th. H_2O lösen bei 18° :

3.	6.
0,761	0,785.

Dieses Salz hat W. Dammann *) zuerst beobachtet, dann Bek, während Märcker $4H_2O$ darin fand. Wie man sieht, ist dieses Salz 20mal schwerer löslich, als das isomere Parasalz. Wie es scheint bildet sich auch beim Vereinigen von SO_3 mit mNitrotoluol nur eine Sulfosäure.

*) Inaugural-Dissert., Göttingen 1865, S. 27.

Meta-Amidotoluolsulfosäure, $C_7H_6(NH_2)SO_3H + H_2O$, wurde durch Reduction der Nitrosäure, wie bei der Para-Verbindung angegeben, reducirt. Dieselbe bildet blafsgelbe lange dünne glasglänzende vierseitige Säulen. Sie enthält H_2O wie die isomere Para-Säure, verliert aber das Wasser bereits über Schwefelsäure.

a) 0,477 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,042 H_2O und dann bei 160° nur noch 0,0015 H_2O.

b) 1,0333 verloren 0,091 H_2O Grm.

	Berechnet	Gefunden	
		a)	b)
H_2O	8,78	9,1	8,8.

Dinitrotoluolsulfosäure, $C_7H_5(NO_2)_2SO_3H$.

Ehe wir zum letzten Abschnitt dieser Abhandlung übergehen, sei es gestattet, hier der Bildungsweise eines nicht uninteressanten Salzes zu erwähnen. Wir hatten Toluolsulfosäure bereitet durch Lösen von Toluol in dem doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure, und die warme Lösung tropfenweise in rauchende Salpetersäure gegossen. Es trat eine sehr heftige Reaction ein, nach deren Beendigung das Gemisch noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wobei auf's Neue eine heftige Reaction eintrat. Nun wurde mit H_2O verdünnt und die Flüssigkeit zur Entfernung der Salpetersäure wiederholt mit H_2O auf dem Wasserbade verdampft; dann wurde an Baryt gebunden und ein sehr complexes Gemenge von Barytsalzen erhalten. Man trocknete dieselben und zog zunächst durch wiederholtes Behandeln mit Schwefelkohlenstoff beigemengtes *Dinitrotoluol* aus (gefunden : 45,5 pC. C; 3,4 H; — berechnet : 46,1 pC. C; 3,3 H). Dann wurden die Barytsalze in Bleisalze verwandelt und letztere systematisch umkrystallisirt. Anfangs kamen nur warzenförmige Krystalle, bald aber schieden sich zwischen den Warzen glänzende schuppige Krystalle ab. Letztere wurden von

den schwereren Warzen zunächst durch Schlämmen getrennt. Dann behandelte man sie mit lauwarmem Wasser, wodurch wesentlich nur die Schuppen in Lösung gingen. Aus der Lösung krystallisirten reinere Krystalle, welche mit kaltem Wasser ausgezogen wieder einen Rückstand von Warzen liefsen. Die angedeutete Behandlungsweise wiederholt fortgesetzt lieferte endlich prächtige glänzende, schwach gelblich gefärbte Schuppen.

1. 0,8415 Grm. verloren 0,058 H_2O und gaben 0,240 PbO.
2. 0,771 Grm. gaben 0,052 H_2O und 0,217 PbO.
3. 0,812 Grm. gaben 0,053 H_2O und 0,2295 PbO.
4. 0,719 verloren Nichts über H_2SO_4, im Vacuum 0,032 H_2O und dann bei 160° noch 0,016 H_2O.
5. 0,371 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 0,229 $BaSO_4$.
6. 42,0955 Grm. Lösung bei 14,5° gesättigt gaben 0,449 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.
Pb	28,4	28,4	28,0	28,1	—	—
2 H_2O	4,6 }	6,9	6,8	6,5	4,45 }	—
1 H_2O	2,3 }				2,22 }	
$2[C_7H_5(NO_2)_2SO_3]Pb + 2H_2O$: Schwefel	8,3					8,5

100 Th. H_2O lösen bei 14,5° 2,64 Th. Salz.

Das *Bleisalz der Dinitrotoluolsulfosäure*, $2[C_7H_5(NO_2)_2SO_3]Pb + 3H_2O$, krystallisirt in prächtigen glänzenden Schuppen. Es verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure; $2H_2O$ entweichen aber im Vacuum, das letzte Wassermolecül nur bei höherer Temperatur. Das trockene Salz bräunt sich beim Stehen an der Sonne.

Das Salz verdankt seine Entstehung offenbar einer tieferen Nitrirung der Toluolschwefelsäure, wie das bei der Reaction auftretende freie Dinitrotoluol deutlich beweist. Seine Bildungsweise ist aber um so merkwürdiger, als es uns nicht gelang, wie schon oben angeführt, das Dinitrotoluol direct mit SO_3 zu verbinden.

III. *Ortho-Nitrotoluol.*

Behandelt man die Acetylverbindung des gewöhnlichen festen (Para-) Toluidins mit nicht zu concentrirter Salpetersäure, so bildet sich ein Nitro-Acettoluid, das durch alkoholisches Kali leicht in Essigsäure und ein γNitrotoluidin gespalten wird. Vertauscht man nun in letzterem nach dem Verfahren von Griefs die NH_2-Gruppe gegen H, so resultirt das neue *Ortho-Nitrotoluol.*

1) *Nitro-pAcettoluid.* — Man trägt pAcettoluid in kleinen Antheilen in gut gekühlte Salpetersäure von der Stärke, wie wir sie oben gelegentlich der Darstellung von Nitrotoluol angaben, ein. Ist keine weitere Einwirkung mehr bemerkbar, so giefst man die saure Flüssigkeit in Schnee, wascht den Niederschlag mit kaltem Wasser und krystallisirt ihn wiederholt aus Wasser um.

0,377 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 0,7705 CO_2 und 0,1825 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	55,7	55,7
H_{10}	10	5,2	5,4
N_2	28	14,4	—
O_3	48	24,7	—
	194	100,0.	

Das *Nitro-pAcettoluid*, $C_6H_3(NO_2)_o(NH.C_2H_3O)_p.CH_3$, krystallisirt aus Wasser in prächtigen citrongelben glänzenden langen Nadeln. Es ist in kaltem H_2O schwer löslich, leicht in Aether. Schmelzpunkt 92°.

2) *γNitrotoluidin* (Orthonitro-Paratoluidin), $C_6H_3(NO_2)_o(NH_2)_p.CH_3$, bildet sich leicht beim Erwärmen der Acetylverbindung mit alkoholischem Kali. Man verdünnt nach beendeter Zersetzung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus nicht zu viel Weingeist um. Zur Analyse wurde die Substanz noch aus Wasser umkrystallisirt.

1. 0,331 Grm. gaben 0,6685 CO_2 und 0,162 H_2O.
2. 0,160 Grm. gaben 24,75 CC. feuchten Stickstoff bei 13° und 769 MM.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_7	84	55,2	55,1	—
H_8	8	5,2	5,4	—
N_2	28	18,4	—	18,3
O_2	32	21,2	—	—
	152	100,0.		

Das *γNitrotoluidin* krystallisirt aus Weingeist in kleinen rothen Säulen. Es ist in Alkohol, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich, sehr schwer selbst in kochendem Wasser. Schmelzpunkt 114°. Von dem S. 14 f. beschriebenen βNitrotoluidin unterscheidet es sich nicht blofs durch seinen Schmelzpunkt, sondern ganz besonders durch seinen Mangel an basischen Eigenschaften. Während die βVerbindung nämlich beim Lösen in verdünnten Mineralsäuren leicht Salze bildet, löst sich die γVerbindung zwar in verdünnten Säuren leichter, als in Wasser, aber aus der Lösung krystallisirt nur die freie Base. Uebergiefst man γNitrotoluidin mit concentrirtem HNO_3, so tritt Erwärmung ein. Das läfst wohl auf die Bildung eines Salzes schliefsen; indessen sind letztere jedenfalls so unbeständig, dafs wir von der Darstellung derselben abgesehen haben.

3) *Ortho-Nitrotoluol*, $C_6H_4(NO_2)_o . CH_3$. — Wir zerlegten das γNitrotoluidin genau wie S. 16 f. für die βVerbindung angegeben, mit dem ganzen Unterschiede, dafs diefsmal direct kein salpetersaures Salz angewendet werden konnte. Es wurde daher das γNitroluidin mit der äquivalenten Menge gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure übergossen und in den Brei salpetrige Säure geleitet. Auch hier wurde nur die Hälfte der theoretischen Ausbeute erhalten.

0,2815 Grm. gaben 0,633 CO_2 und 0,1345 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	61,3	61,3
H	5,1	5,3.

Ortho-Nitrotoluol ist eine bei 230 bis 231° constant und unzersetzt siedende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 1,168 (22°). In einem Kältegemisch erstarrt es leicht und schmilzt dann erst bei +16°. Durch das Chromsäuregemisch (vgl. S. 17) wird es leicht in *Ortho-Nitrobenzoësäure* übergeführt. Wir haben die bei dieser Oxydation erhaltene Säure einer genauen Untersuchung unterworfen und unter Anderem auch das Barytsalz derselben analysirt.

0,6645 Grm. des Barytsalzes gaben 0,0895 H_2O und 0,1678 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	29,2	29,2
4 H_2O	13,3	13,4.

Dieses Salz besafs also nicht nur den Wassergehalt des Barytsalzes der gewöhnlichen (Ortho-)Nitrobenzoësäure *), sondern zeigte auch das characteristische Verhalten, dafs die kalte wässerige Lösung desselben nicht durch Mineralsäuren gefällt wird. Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure schmolz bei 140°.

4) *γDinitrotoluol* erhielten wir bei längerem Schütteln des Ortho-Nitrotoluols mit höchst concentrirter Salpetersäure. Das mit Wasser gefällte Product wurde durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt.

0,226 Grm. geben 0,3895 CO_2 und 0,073 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	46,2	47,0
H_6	6	3,2	3,5
$(NO_2)_2$	92	50,6	—
	182	100,0.	

*) Diese Annalen CXLVI, 334.

Das *γDinitrotoluol* krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in langen feinen farblosen Nadeln. Es unterscheidet sich vom gewöhnlichen Dinitrotoluol (Schmelzp. 70,5°) durch seinen niedrigeren Schmelzpunkt 60°. Zu besserem Vergleich haben wir die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff beider Modificationen bestimmt.

a) *Gewöhnliches Dinitrotoluol.*

8,677 Grm. Lösung bei 17° gesättigt gaben 0,186 Grm.

b) *γDinitrotoluol.*

9,7105 Grm. bei 17° gesättigt gaben 0,208 Grm.

100 Th. CS_2 lösen bei 17° :

a)	b)
2,190	2,188.

Wie man sieht, stimmt die Löslichkeit völlig überein.

5) *γTrinitrotoluol* entsteht leicht beim Kochen des Ortho-Nitrotoluols mit einem Ueberschufs eines Gemenges von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure. Die Substanz wurde aus CS_2 umkrystallisirt.

0,1545 Grm. gaben 0,211 CO_2 und 0,036 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	37,0	37,2
H_5	5	2,2	2,6
$(NO_2)_3$	138	60,8	—
	227	100,0.	

γTrinitrotoluol krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in kleinen flachen Nadeln oder Blättchen. Es ist in CS_2 viel schwerer löslich, als das γDinitrotoluol. Es schmolz bei 76 bis 82°, also etwa bei derselben Temperatur wie das gewöhnliche *). Die Löslichkeit in CS_2 weicht aber ab. Wahrscheinlich war die kleine Menge unserer Substanz noch ein Gemenge.

---

*) Vgl. Wilbrand, diese Annalen CXXVIII, 178.

a) *Gewöhnliches Trinitrotoluol.*

10,258 Grm. bei 17° gesättigter Lösung gaben 0,0395 Grm.

b) *γ Trinitrotoluol.*

10,161 Grm. bei 17° gesättigter Lösung gaben 0,024 Grm.

100 Th. CS_2 lösen bei 17° :

a)	b)
0,386	0,236.

6) *Ortho-Nitrotoluolsulfosäure*, $C_7H_6(NO_2)_oSO_3H$, wurde wie bei den Isomeren angeführt bereitet.

Das *Baryumsalz*, $(C_7H_6[NO_2]SO_3)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in Warzen. Es enthält eben so viel Krystallwasser, als das Metasalz und verliert es gleichfalls nicht über Schwefelsäure. Es unterscheidet sich aber von letzterem durch seine Krystallform und eine doppelt so grofse Löslichkeit.

1. 0,4135 Grm. gaben 0,024 H_2O und 0,1595 $BaSO_4$.
2. 0,4805 Grm. gaben 0,023 H_2O und 0,1875 $BaSO_4$.
3. 17,904 Grm. einer bei 17,5° gesättigten Lösung gaben 0,083 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
Ba	24,08	24,07	24,09
$2H_2O$	5,95	5,80	4,79.

100 Th. H_2O lösen bei 17,5° 1,145 Th. Salz.

Das *Bleisalz*, $2(C_7H_6[NO_2]SO_3)Pb + 2^1/_2H_2O$, krystallisirt in kleinen Körnern. Die wässerige Lösung desselben löst eine nicht unerhebliche Menge $PbCO_3$ und das rohe Salz enthält dadurch zu viel Blei. Zur Reinigung versetzt man die concentrirte wässerige Lösung des Salzes mit Weingeist, wodurch die Beimengungen gefällt werden, oder man dampft zur Trockne ab und zieht das Salz mit kleinen Mengen kalten Wassers aus. Vielleicht enthält das Salz $3H_2O$; es ist uns aber aufgefallen, dafs das über Schwefelsäure getrocknete Salz stets genau $1^1/_2H_2O$ zurückhielt. Dadurch haben wir obige Formel angenommen.

1. 0,338 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0075 H_2O und dann bei 190° noch 0,0125 H_2O.

2. 0,2882 Grm. verloren nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 160° 0,0108 H_2O und gaben 0,0876 PbO.

3. 15,5885 Grm. Lösung bei 18° gesättigt gaben 0,190 PbO.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
Pb	32,4	—	32,1	—
H_2O	2,63	2,2	—	—
$1^1/_2 H_2O$	3,95	3,7	3,75	—

100 Th. H_2O lösen bei 18° 3,62 Th. Salz.

In den Mutterlaugen des Baryt- und namentlich des Bleisalzes fanden wir leichtlöslichere Salze. Wir müssen es einstweilen dahin gestellt sein lassen, ob hierbei isomere Salze entstanden waren, oder die gröfsere Löslichkeit nur auf Rechnung von Beimengungen zu schreiben ist.

Die *Ortho-Amidotoluolsulfosäure* erhielten wir in mehrfach angeführter Weise durch Reduction der Nitrosäure mit Schwefelammonium. Einmal aus der wässerigen Lösung auskrystallisirt löst sie sich nur sehr schwer in kaltem Wasser, und die siedend gesättigte Lösung giebt beim Erkalten nur einen geringen Theil der gelösten Säure aus. Aus der concentrirten Lösung ihrer Salze fällt sie auf Zusatz von HCl nicht sofort aus. Man mufs zum Kochen erhitzen, gut umrühren und häufig eindampfen, ehe sich die Säure abscheidet. So erhält man kleine glänzende farblose Nadeln, die *wasserfrei* sind.

Wir lassen zu besserer Uebersicht eine tabellarische Uebersicht der von uns untersuchten isomeren Nitrotoluol-Derivate folgen.

	Para-	Ortho-	Meta-
		Nitrotoluol :	
Siedepunkt . . .	235-236°	230-231°	222-223°
Spec. Gewicht . .	—	1,168 (b. 22°)	1,163 (b. 23,5°)
		Ba-Salz der Nitrotoluolsulfosäure :	
Krystallwasser . .	3 H_2O (entweicht über H_2SO_4)	2 H_2O (verliert Nichts üb. H_2SO_4)	2 H_2O (verliert Nichts üb. H_2SO_4)
100 Th. H_2O lösen	3,34 Th. (b. 18,5°)	1,15 Th. (b. 17,5°)	0,58 Th. (b. 19,5°)
		Pb-Salz der Nitrotoluolsulfosäure :	
Krystallwasser . .	3 H_2O (verliert 2 H_2O üb. H_2SO_4)	$2^1/_2$ H_2O (verliert 1 H_2O üb. H_2SO_4)	2 H_2O (verliert Nichts üb. H_2SO_4)
100 Th. H_2O lösen	15,3 Th. (b. 19°)	3,62 Th. (b. 18°)	0,77 Th. (b. 18°)

Wie man sieht, steht die *Ortho*-Reihe in Siedepunkt und Löslichkeit genau zwischen der *Para*- und *Meta*-Reihe.

Wir bemerken zum Schlufs, dafs wir die Bildung isomerer Nitroderivate auch bei anderen Kohlenwasserstoffen beobachtet haben, und werden schon in nächster Zeit über einige Fälle ausführlich berichten.

St.-Petersburg, März 1870.

Ueber die Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Bromäthylen und Brompropylen;

von *E. Reboul* *).

Bekanntlich läfst sich dem Aethylenbromid sehr leicht ein Molecul Bromwasserstoffsäure entziehen und das erstere so zu Bromäthylen C_2H_3Br umwandeln. Umgekehrt kann dieses Bromäthylen direct sich mit einem Molecul Bromwasserstoffsäure vereinigen und auf diese Art eine Verbindung

*) Compt. rend. LXX, 398.

entstehen lassen, welche nicht Aethylenbromid ist, sondern die mit demselben isomere Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens, welche bei 110° siedet, während der Siedepunkt des Aethylenbromids bei 130° liegt. Diese Thatsache war von mir schon vor längerer Zeit beobachtet, aber noch nicht veröffentlicht worden. Als ich vor Kurzem diese Synthese wieder vornahm, war ich sehr erstaunt, nicht die Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens, sondern das Aethylenbromid selbst zu erhalten. Bei der directen Vereinigung der Bromwasserstoffsäure mit dem Bromäthylen kann sich also entweder der eine oder der andere dieser beiden Körper bilden, und zwar, wie sogleich sich ergeben wird, unter Umständen, welche nur sehr wenig verschiedene sind. Dasselbe gilt für das Brompropylen, welches sich durch Vereinigung mit Bromwasserstoffsäure entweder zu Propylenbromid oder zu der Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Brompropylens umwandelt. Ich will hier in Kürze die Versuche mittheilen, die mich zu der Erkenntnifs der Bedingungen geführt haben, unter welchen man nach Belieben die eine oder die andere der beiden isomeren Bromverbindungen, sowohl in der Aethylen- als in der Propylenreihe, erhält; ich will auch die Gründe angeben, welche es mich als sehr wahrscheinlich betrachten lassen, dafs die Bromwasserstoffsäure-Verbindungen des Bromäthylens und des Brompropylens mit dem gebromten Aethylbromür und dem gebromten Propylbromür identisch sind.

I. Wirkt die Bromwasserstoffsäure in sehr concentrirter wässeriger Lösung, sei es in der Kälte oder in der Wärme, auf das Bromäthylen ein, so wandelt sie dasselbe zu Aethylenbromid um. In weniger concentrirter Lösung giebt sie mit dem Bromäthylen, immer durch directe Addition, die Bromwasserstoffsäure-Verbindung desselben.

Reines, bei + 18° siedendes Bromäthylen wurde mit einem Ueberschusse (etwa dem 3- bis 4fachen Volume) einer wässerigen Lösung von Bromwasserstoffsäure zusammengebracht, die bei + 6° gesättigt war. Die Vereinigung geht in der Kälte ziemlich rasch vor sich, und es bildet sich Aethylenbromid. Man schüttelt von Zeit zu Zeit. Nach drei Stunden hat sich bereits eine so grofse Menge Aethylenbromid gebildet, dafs die ursprünglich angewendete Verbindung, welche specifisch leichter war als die wässerige Säure, schwerer geworden ist und jetzt den unteren Theil des Gefäfses einnimmt. Nach vierzigstündigem Zusammenstehenlassen scheidet man die untere Schichte und unterwirft dieselbe nach dem Waschen und Trocknen der Destillation. Es geht zuerst unverändert gebliebenes Bromäthylen über; dann steigt der Siedepunkt rascher und rascher auf 127 bis 128°. Alles Uebrige, und es beträgt mehr als die Hälfte des Ganzen, geht bei 128 bis 130° über. Diese Flüssigkeit, welche in Eis oder in einer Kältemischung zu einer krystallinischen Masse erstarrt, hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Aethylenbromids. Vielleicht ist ihr noch eine kleine Menge der isomeren Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens beigemischt.

Bei 100° und in geschlossenem Gefäfse wirkt die bei + 6° gesättigte wässerige Bromwasserstoffsäure in derselben Weise, aber rascher ein. Nach fünfzehn bis achtzehn Stunden ist die Umwandlung des Bromäthylens zu Aethylenbromid nahezu vollständig.

Aber nimmt man dieselbe wässerige Säure und verdünnt sie mit ihrem drittel Volum Wasser, was eine an Baumé's Aräometer 55° zeigende Säure giebt, so zeigt diese eine ganz andersartige Wirkung. Die Vereinigung geht bei 100° und in geschlossenem Gefäfse langsam vor sich, aber es bildet sich keine Spur Aethylenbromid. Unterwirft man nach

zwanzig bis dreifsig Stunden die stark gefärbte untere Flüssigkeit — nachdem man sie abgeschieden, gewaschen und getrocknet hat — der Destillation, so geht zuerst viel unverändert gebliebenes Bromäthylen über, dann steigt der Siedepunkt rascher und rascher auf 108 bis 109°, und Alles Uebrige geht bei 109 bis 114° über. Der letztere Antheil, für sich aufgesammelt und nochmals destillirt, wird nun fast ganz als eine unter 740^mm Druck bei 110° siedende Flüssigkeit erhalten. Dieselbe ist die Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens *).

Diese Verbindung ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche selbst bei — 18° nicht erstarrt. Ihr spec. Gewicht ist 2,129 bei + 10°, während das des Aethylenbromids bei derselben Temperatur = 2,198 ist. Natriumäthylat und alkoholische Kalilösung entziehen ihr Bromwasserstoffsäure und lassen sie wieder zu Bromäthylen werden.

Bezüglich der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Brompropylen (welches bei 54 bis 55° siedet) ergaben sich ganz ähnliche Beobachtungen, wie die soeben bezüglich der Einwirkung auf Bromäthylen mitgetheilten. Mit der bei + 6° gesättigten wässerigen Säure erhält man Propylenbromid $C_3H_6 . Br_2$ (es geht bei 140 bis 143° über), während man mit der, mit einem drittel Volum Wasser verdünnten Säure die isomere Verbindung $C_3H_5Br . HBr$ erhält.

Die Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Brompropylens **) ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter 740^mm Druck bei 122° siedet, d. h. um ungefähr 20° niedriger, als

---

*) Gefunden wurden darin 84,9 und 85,1 pC. Brom; es berechnen sich 85,1 pC. Die Bildung der Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens ist begleitet von der einer kleinen Menge einer braunen festen Substanz, welche vermuthlich ein Polymeres der Bromwasserstoffsäure-Verbindung oder des Bromäthylens ist.

**) Gefunden in zwei Versuchen 79,1 pC. Brom; berechnet 79,2 pC.

das Propylenbromid. Diese Differenz ist dieselbe, welche sich auch zwischen den beiden isomeren Verbindungen der Aethylenreihe findet. Die Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Brompropylens hat das spec. Gewicht = 1,895 bei +9°, während die des Propylenbromids bei derselben Temperatur = 1,955 ist. Durch Natriumäthylat und alkoholische Kalilösung wird sie zu Brompropylen umgewandelt.

Die beiden Bromwasserstoffsäure-Verbindungen bleiben unverändert, wenn sie vierundzwanzig Stunden lang mit einer sehr concentrirten (bei +6° gesättigten) wässerigen Lösung von Bromwasserstoffsäure in geschlossenen Gefäfsen auf 100° erhitzt werden. Können sie sich auch nicht bei Anwesenheit von rauchender Bromwasserstoffsäure bilden, so übt diese doch auf sie, sind sie einmal entstanden, keine Einwirkung aus.

Vielleicht läfst die Bromwasserstoffsäure, je nach dem Grade ihrer Concentration, bei der Einwirkung auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} Thatsachen derselben Ordnung sich ergeben, wie die hier bezüglich der einfach-gebromten Derivate derselben angegebenen sind. Diefs ist ein Punkt, welchen bald zu untersuchen ich beabsichtige.

II. Erhitzt man in sehr starken Röhren 1 Aeq. Aethylbromür mit 2 Aeq. Brom einige Stunden lang auf 170°, wie diefs Hofmann gethan hat, so kann man aus dem Reactionsproducte durch fractionirte Destillation eine gewisse Menge Bromäthylbromür, $C_2H_4Br . Br$, abscheiden, welches dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Aethylenbromid und die Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens. Es siedet bei 110 bis 112°; sein spec. Gewicht ist = 2,132 bei +10°; es hat also dasselbe spec. Gewicht und denselben Siedepunkt wie die genannte Bromwasserstoffsäure-Verbindung, bis auf sehr geringe Abweichungen, welche sich aus der Anwesenheit einer Spur der nächst höheren Bromverbin-

dung (des Dibromäthylbromürs, welches nach Caventou mit dem Bromäthylenbromid identisch ist) erklären lassen, von welcher es nicht durch fractionirte Destillation befreit werden kann.

Die Identität der beiden Körper ist somit wahrscheinlich; sie wird es noch mehr, wenn man untersucht, wie sich dieselben gegen Natriumäthylat verhalten.

30 Grm. Bromäthylbromür wurden mit einer Quantität Natriumäthylat behandelt, welche so viel Natrium enthielt, als nöthig war, um der ersteren Verbindung die Hälfte des darin enthaltenen Broms zu entziehen. Es wurde im Oelbade destillirt und mit Wasser gefällt. Bei nochmaliger Destillation des so ausgeschiedenen Oeles wurde Bromäthylen als den gröfsten Theil desselben ausmachend erhalten; das Uebrige war eine bei 107 bis 112° übergehende Flüssigkeit, welche bei der Analyse Zahlen ergab, die der Formel $C_2H_4Br_2$ entsprachen, es war also unverändert gebliebenes Bromäthylbromür. Das letztere verhält sich also wie eine Bromwasserstoffsäure-Verbindung und nicht wie das Bromür eines substituirten Alkoholradicals, welches letztere Bromür einfach-gebromten Aether, C_2H_4Br, C_2H_5O, oder vielleicht durch eine weitere Einwirkung das oxäthylirte Derivat desselben hätte geben müssen.

Die Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens gab bei gleicher Behandlung ganz dieselben Resultate. Es findet somit sehr wahrscheinlich Identität statt, und diese mufs dann auch für die Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Brompropylens und das, wie ich glaube noch unbekannte Brompropylbromür stattfinden.

III. Die Jodwasserstoffsäure läfst Erscheinungen derselben Ordnung, wie die Bromwasserstoffsäure, wenn auch etwas verschiedener Art, resultiren. Ich komme hierauf, wie

auch auf die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure, in einer bald zu machenden Mittheilung zurück.

Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin;

von *L. Carius.*

Durch diese Reaction entsteht, wie ich früher*) beschrieb, neben Bromwasserstoff eine Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung $C_3H_5BrCl_2O$ besitzt. Diese Zusammensetzung ergab sich aus der Chlor- und Brombestimmung in der durch Einleiten von trockener Kohlensäure in gelinder Wärme von Bromwasserstoff befreiten Substanz, und es zeigte sich ferner damit in Uebereinstimmung, dafs die Menge des Productes sehr nahe der aus der Gleichung :

$$C_3H_6Cl_2O + Br_2 = C_3H_5BrCl_2O + BrH$$

zu erwartenden gleichkommt. Die damals bekannten Eigenschaften der Substanz liefsen eine weitere Reinigung derselben nicht zu. Neuerdings hat nun Wolff**) aus einem solchen Producte eine mit Krystallwasser krystallisirende Verbindung erhalten, welche seinen Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_3H_5BrCl_2O + OH_2$ besitzen soll. — Ich hatte aus dem von mir erhaltenen Substitutionsproducte den von mir s. g. Propylphycit erhalten. Bei Wiederaufnahme dieser Untersuchung durch Wolff zeigte sich, dafs neben letzterem stets Säuren auftreten, und ehe diefs publicirt wurde, machte Claus***) eine Arbeit über denselben Gegenstand bekannt,

*) Diese Annalen CXXXIV, 76.

**) Daselbst CL, 28.

***) Daselbst CXLVI, 244.

wonach das Bromdichlorhydrin (durch Erhitzen von Dichlorhydrin mit Brom und Wasser in geschlossenen Röhren erhalten) durch Barymhydrat wesentlich unter Bildung von Glycerinsäure-Aldehyd, $C_3H_6O_3$, zerlegt werde, welcher letztere die von ihm ebenfalls beobachtete und seinen Untersuchungen zufolge mit Glycerinsäure identische Säure durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft bilde. Letzteres war meinen Beobachtungen so entgegen, dafs ich, da eine genügende Erklärung durch die Versuche von Wolff nicht gewonnen wurde, nach Bekanntwerden der ausführlichen *) Mittheilung von Claus die Untersuchung selbst wieder aufnahm.

Ich hatte sogleich die Vermuthung ausgesprochen, dafs die mehrerwähnte Säure aus einem wenigstens unter Umständen bei Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin auftretenden Nebenproduct, nicht aus $C_3H_5BrCl_2O$ herstamme, und habe diefs, wenn auch nicht in der erwarteten Weise, bestätigt gefunden. Dieses Product ist stets ein Gemenge; ob man dabei den von mir ursprünglich angegebenen Weg der Erhitzung von Brom und Dichlorhydrin in geschlossenen Röhren, oder in einer Retorte, oder mit Wasser in geschlossenen Röhren befolgt, ist scheinbar *ohne* Einflufs auf die Natur der Producte, deren Mengenverhältnifs aber nach der angewandten Temperatur verschieden. Das Product der Reaction enthält neben unverändertem *Dichlorhydrin* **) zwei verschiedene Körper. Einer derselben scheint das *Bromdichlorhydrin*, $C_3H_5BrCl_2O$, zu sein, und ich hoffe, dasselbe

*) Diese Annalen CLIII, 110.

**) Die Nachweisung desselben ist durch Destillation schwer, wegen der Zersetzung der übrigen Körper; sie gelingt aber leicht durch Erhitzen mit essigsaurem Natron und Essigsäure, wobei die anderen Körper zerstört werden, das Dichlorhydrin aber *Triacetin* bildet, welches ich so rein dargestellt habe.

jetzt rein erhalten zu können. Der zweite hat die von Wolff gefundene Eigenschaft, mit Wasser eine krystallisirte Verbindung zu bilden; er entsteht in wechselnden Mengen oft so reichlich, dafs man 1/3 vom Gewicht des angewandten Dichlorhydrins an Krystallwasserverbindung erhält; eine Beobachtung von Wolff indessen, dafs ein von ihm mit völlig trockenem Material bereitetes Product allein aus dieser Verbindung bestanden habe, ist unrichtig, da dasselbe meinen Versuchen nach mit Wasser nie vollständig krystallisirte und auch unmöglich die ganze Menge Dichlorhydrin darin umgewandelt werden kann. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist nämlich die eines *gechlorten* und *gebromten Acetons*, $C_3H_2Cl_2Br_2O$, zu dessen Bildung also eine viel gröfsere Menge Brom (die dreifache) erforderlich ist, als zu der des Bromdichlorhydrins. — Weitere Producte habe ich bisher nicht nachweisen können, sie sind neben Bromwasserstoff die einzigen der Reaction.

Die Entstehung des Körpers $C_3H_2Cl_2Br_2O$ aus einer Glycerinverbindung, zumal bei grofsem Ueberschusse von Dichlorhydrin und in einfacher Reaction, ist gewifs eine bemerkenswerthe Thatsache. Seine Entstehung kann in zweierlei Weise gedacht werden, entweder würde erst die Entziehung von H_2 und darauf Substitution erfolgen :

$$C_3H_6Cl_2O + Br_2 = C_3H_4Cl_2O + (BrH)_2,$$
$$C_3H_4Cl_2O + Br_4 = C_3H_2Br_2Cl_2O + (BrH)_2;$$

oder es kann zuerst eine Substitution und darauf ein weiteres Zerfallen des Productes eintreten :

$$C_3H_6Cl_2O + Br_6 = C_3H_3Br_3Cl_2O + (BrH)_3,$$
$$C_3H_3Br_3Cl_2O = C_3H_2Br_2Cl_2O + BrH.$$

Nach den früheren Analysen und der relativen Menge des Rohproductes ist kein Zweifel, dafs dasselbe entweder die Verbindung $C_3H_3Br_3Cl_2O$ enthält, welche erst durch Behandlung mit Wasser noch BrH verliert, oder wahrscheinlicher,

dafs ein Theil des Bromwasserstoffs in dem Rohproducte *absorbirt* bleibt und durch Einleiten von Kohlensäure in gelinder Wärme nicht ausgetrieben wird; in der That erhält man aus dem so von Bromwasserstoff befreiten Producte durch Waschen mit Wasser wieder reichlich Bromwasserstoff in Lösung.

Endlich habe ich hinsichtlich dieser Reaction noch eines Umstandes zu erwähnen. Da bei derselben ein grofser Theil des Dichlorhydrins unverändert bleibt, so erschien es wahrscheinlich, dafs durch Vergröfserung der Menge des Broms auch die der Verbindung $C_3H_2Br_2Cl_2O$ vermehrt werde, vielleicht dieselbe ohne Nebenproduct erhalten werden könnte. Der Versuch hat das nicht bestätigt, sondern gezeigt, dafs selbst ein ziemlich kleiner Ueberschufs von Brom über das Verhältnifs $C_3H_6Cl_2O : Br_2$ neben den obengenannten Producten noch einen neuen, in Prismen ohne Krystallwasser krystallisirenden schmelzbaren bromreicheren Körper bildet. Das Verhältnifs $C_3H_6Cl_2O : Br_4$, wobei die Reaction sich erst nach längerem Erhitzen auf 120° beendigt, liefert erhebliche Mengen des letzteren; der dann entstehende Bromwasserstoff enthält reichlich Chlorwasserstoff beigemengt, so dafs hier also noch eine weitere Reaction stattfindet. Die Versuche über diese Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin werden im hiesigen chemischen Laboratorium fortgesetzt, sowie auch solche mit dem Dichlorhydrin analogen Körpern, um eine wahrscheinliche Allgemeinheit der beschriebenen Reaction zu prüfen.

Dichlordibromaceton, $C_3H_2Br_2Cl_2O$. — Man erhält diesen Körper rein durch Entwässern der reinen Krystallwasserverbindung. Zu diesem Zweck schmilzt man die letztere bei etwa 60° im Cylinder, entfernt die sich auf der Oberfläche sammelnde wässerige Schicht und trocknet den Rückstand über Schwefelsäure. Die Substanz ist eine specifisch schwere,

mäfsig dünne, farblose Flüssigkeit, auch bei — 10° nicht erstarrend, von eigenthümlichem Geruche, deren Dampf die Augen stark angreift; sie ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser wenig löslich.

Wolff hat diese Substanz nicht ganz rein als Bromdichlorhydrin beschrieben (bei der Destillation wird sie zersetzt). Die Analyse ergab:

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Kupferspirale wurden erhalten aus 1) 0,6377 Substanz 0,2894 Kohlensäure und 0,0548 Wasser, 2) aus 0,7178 Substanz 0,3263 Kohlensäure und 0,0562 Wasser; ferner durch Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre aus 1) 0,5158 Substanz 1,1943 Chlor- und Bromsilber und 0,0018 Silber, 2) aus 0,6205 Substanz 1,4330 Chlor- und Bromsilber und 0,0020 Silber. Die in Analyse 1) gewonnenen 1,1943 Chlor- und Bromsilber gaben durch Reduction, Lösen des ausgewaschenen Silbers in Salpetersäure und Fällung 1,0255 Chlorsilber und 0,0018 Silber, entsprechend 1,0279 Chlorsilber; das Verhältnifs ClAg + BrAg verlangt 1,0340 Chlorsilber, das $(ClAg)_2 + (BrAg)_2$ 1,0070.

	Gefunden		Berechnet für
	1)	2)	$C_3H_2Br_2Cl_2O$
Kohlenstoff	12,38	12,40	12,63
Wasserstoff	0,95	0,87	0,70
(Cl_2+Br_2)	80,88	80,65	81,06
Sauerstoff	—	—	5,61
			100,00.

Krystallwasserverbindung des Dichlordibromacetons, $C_3H_2Br_2Cl_2O + (OH_2)_4$ *). — Das reine Dichlordibromaceton zieht an der Luft bei niederer Temperatur rasch Wasser an und krystallisirt damit; mischt man dasselbe bei + 15 bis 20° mit Wasser, so erstarrt es unter beträchtlicher Erwärmung zu derselben Verbindung. Zur Darstellung wird das durch

*) Diese Verbindung ist im unreinen Zustande von Wolff untersucht und als Krystallwasserverbindung des Bromdichlorhydrins beschrieben; ich habe zur Entscheidung darüber ein von Wolff dargestelltes Präparat untersucht; Wolff's Analyse desselben ist unrichtig.

Einwirkung von Br_2 auf $C_3H_6Cl_2O$ in der Wärme erhaltene Product mit Wasser geschüttelt, die entstandene Lösung von Bromwasserstoff entfernt, und der Rückstand von Neuem mit seinem halben Volum Wasser jetzt bei etwa 0° geschüttelt. Nach mehrstündiger Ruhe hat sich eine reichliche Menge der Verbindung abgeschieden; man sammelt sie auf dem Filter, prefst stark und wiederholt zwischen Papier und reinigt durch Auflösen in wenig Alkohol und Zusatz von Wasser, bis nur noch geringe Trübung stattfindet, wobei sich die Krystallwasserverbindung in glänzenden weifsen Schuppen abscheidet. Diese werden mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier geprefst und das Umkrystallisiren wiederholt.

Die Verbindung stellt blendend weifse Schuppen, oder, wenn man sie aus der alkoholischen Lösung durch sehr allmäligen Wasserzusatz abschied, auch voluminöse tafelförmige Krystalle dar, deren Form die von Wolff schon beschriebene ist. Die Krystalle verlieren an der Luft unter + 20° kein Wasser, verdampfen aber langsam und ihr Dampf reizt heftig die Augen; über Schwefelsäure verlieren sie bald, langsamer über Chlorcalcium, ihr Wasser unter Verflüssigung; über Schwefelsäure verdampft die Verbindung reichlich mit, die Säure bräunend. Sie lösen sich leicht unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung in Alkohol und Aether, wenig in Wasser und in Benzol. Im verschlossenen Röhrchen mit eingesenktem Thermometer erhitzt schmelzen sie bei 49 bis 50,5° sehr allmälig zur trüben Flüssigkeit, auf der eine Schicht wässeriger Lösung steht. Die Krystalle sind leicht zu einem schneeigen Pulver zerreiblich; dieses wurde unter + 10° an der Luft getrocknet und so die Verbindung analysirt; die Resultate dieser Analyse sind :

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Kupferspirale gaben 1) 0,5965 Substanz 0,2120 Kohlensäure und 0,1520 Wasser, 2) 0,3535 Substanz 0,1264 Kohlensäure und

0,0997 Wasser, 3) 0,4432 Substanz 0,1578 Kohlensäure und 0,1194 Wasser.

Durch Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre gaben ferner 1) 0,3012 Substanz 0,5521 Chlor- und Bromsilber und 0,0058 Silber, 2) 0,4590 Substanz 0,8466 Chlor- und Bromsilber und 0,0025 Silber, 3) 0,6130 Substanz 1,1294 Chlor- und Bromsilber und 0,0030 Silber.

Das erhaltene Chlor- und Bromsilber lieferte durch Reduction mit Zink *), Auflösen in Salpetersäure und Fällung bei 2) aus 0,8466 Chlor- und Bromsilber 0,7233 Chlorsilber und 0,0026 Silber, entsprechend 0,7267 Chlorsilber, bei 3) aus 1,1294 Chlor- und Bromsilber 0,9702 Chlorsilber und 0,0012 Silber, entsprechend 0,9718 Chlorsilber; für das Verhältniſs ClAg + BrAg berechnet sich bei 2) 0,7331, bei 3) 0,9779 Chlorsilber, für das $(ClAg)_2 + (BrAg)_3$ dagegen 0,7139 und 0,9521 Chlorsilber.

Um die Sicherheit dieser Chlor- und Brombestimmungen zu prüfen, habe ich noch einen zweiten, für ähnliche Fälle sehr anwendbaren Weg eingeschlagen; dabei wurde die der Substanz bei der Oxydation mit Salpetersäure zuzusetzende Menge von salpetersaurem Silber (rein und geschmolzen) genau gewogen, und der angewandte Ueberschuſs von Silber dann nach dem Filtriren als Chlorsilber bestimmt.

Es ergaben so 4) 0,4228 Substanz 0,7761 Chlor- und Bromsilber und 0,0051 Silber, und von den angewandten 1,4840 salpetersauren Silber (= 1,2530 Chlorsilber) wurden als überschüssig 0,5765 Chlorsilber erhalten, waren also das 0,6765 Chlorsilber entsprechende Silber verbraucht; diese 0,6765 Chlorsilber entsprechen 0,7811 (ClAg + BrAg), gefunden 0,7839, oder 0,8023 $[(ClAg)_2 + (BrAg)_3]$, gefunden 0,7841.

---

*) Die hier befolgte Methode der Bestimmung des Verhältnisses von Chlor und Brom giebt leicht und sicher genaue Resultate; sie ist in neuerer Zeit mit besonderem Vortheile von Dr. Fr. Moesta (Ueber Vorkommen des Chlor-, Brom- und Jodsilbers, Habilitationsschrift, Marburg 1870) angewandt. Zu ihrer Ausführung in gewöhnlichen Fällen überschichtet man am Besten das gewogene, im Porcellantiegel enthaltene *geschmolzene* Chlor- und Bromsilber mit granulirtem reinem Zink, Wasser und wenig Schwefelsäure, bringt nach Ablösen des Kuchens Alles in ein Becherglas, digerirt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Entfernung des Zinks, dann oft wiederholt mit Wasser, ohne den Silberkuchen auf das Filter zu bringen, und löst diesen mit dem eingeäscherten Filter endlich in Salpetersäure.

Nach diesen Bestimmungen kann kein Zweifel sein, dafs das Verhältnifs von Chlor zu Brom wirklich Cl : Br ist, obgleich die Resultate einen kleinen Ueberschufs von Brom andeuten. Letzterer ist höchst wahrscheinlich auch oft vorhanden, in der Art, dafs der bei der Reaction entstandene Bromwasserstoff eine theilweise Ersetzung des Chlors durch Brom bewirkt. Auch sind dem Bromwasserstoff immer Spuren, und wenn in geschlossenen Röhren lange und stärker erhitzt war sogar erhebliche Mengen Chlorwasserstoff beigemengt. In solchen Fällen ist die erhaltene Verbindung in Eigenschaften (bes. Krystallform) und chemischem Verhalten von der beschriebenen nicht zu unterscheiden; die Analyse ergab aber bis 0,5 pC. Kohlenstoff weniger und bei nahezu gleicher Menge von Brom- und Chlorsilber dem Verhältnifs $Cl_2 + Br_3$ näher kommende Zahlen.

	Gefunden				Berechnet für
	1)	2)	3)	4)	$C_8H_2Cl_2Br_2O + (OH_2)_4$
Kohlenstoff	9,69	9,75	9,71	—	10,07
Wasserstoff	2,83	3,13	2,99	—	2,81
$(Cl_2 + Br_2)$	64,90	64,57	64,45	64,52	64,71 {19,89 Cl, 44,81 Br}
Sauerstoff	—	—	—	—	22,41
					100,00.

Ich habe endlich für nothwendig gehalten, den Krystallwassergehalt direct zu bestimmen; diefs gelingt nur sicher, wenn man die Substanz im Glaseimerchen in einem, reines Chlorcalcium enthaltenden, luftdicht verschlossenen Kölbchen aufhängt; nach vier Tagen war der Gewichtsverlust der Substanz constant und blieb so während weiterer drei Tage.

0,4122 Substanz gaben so 0,0826, entsprechend 20,04 pC. Wasser, während die Formel $C_8H_2Cl_2Br_2O + (OH_2)_4$ 20,17 pC. verlangt.

Die Zusammensetzung der Substanz ist hiernach aufser Zweifel; ihre Eigenschaften sind denen der bekannten, besonders von Städeler *) untersuchten gechlorten Acetone

*) Diese Annalen CXI, 293.

so analog, dafs schon daraus ein Schlufs auf die Constitution der Verbindung zu machen ist; dafs es sich hier wirklich um ein solches Substitutionsproduct des Acetons handelt, geht aber mit grofser Sicherheit aus dem chemischen Verhalten der Substanz hervor.

Verhalten gegen Baryumhydrat. — Das Dichlordibromaceton wird durch Alkalien leicht zerlegt; in concentrirter Lösung wirkt Baryumhydrat sofort ein, die Zersetzung beendigt sich aber erst durch längeres Erwärmen. Dabei entsteht ein reichlicher gelblicher Niederschlag, welcher gewaschen und mit Schwefelsäure zerlegt unter Kohlensäureentwickelung eine Lösung liefert, die neben kleinen Mengen amorpher Substanz *Oxalsäure* enthält, deren Gegenwart stets sicher nachweisbar ist. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung giebt nach Entfernung des Baryums, Chlors und Broms eine saure Flüssigkeit, und letztere bei der Destillation ein, meist aber nur schwach saures Destillat; die darin enthaltene Ameisensäure, Essigsäure und Glycolsäure (welche leicht und in nicht unerheblicher Menge mit überdestillirt) wurden nachgewiesen durch Neutralisation mit kohlensaurem Blei, Abdampfen und Fällen der concentrirten Lösung durch Alkohol; das Filtrat enthielt essigsaures Blei, welches in essigsaures Baryum verwandelt, gereinigt und sicher nachgewiesen wurde. Die Fällung durch Alkohol gab in wässeriger Lösung mit basisch-essigsaurem Blei das für Glycolsäure characteristische mikroscopisch-krystallinische basische Bleisalz, aus dem glycolsaures Calcium dargestellt und analysirt wurde. Das Filtrat vom basisch-glycolsauren Blei wurde endlich wieder zur Krystallisation verdampft, und es gelang, eine kleine Menge ameisensaures Blei zu isoliren und an dessen Eigenschaften und Verhalten der Säure die Ameisensäure nachzuweisen. Die Menge der Ameisensäure und Essigsäure ist sehr gering und ihre Abscheidung erschwert. —

Der Rückstand von der Destillation der sauren Flüssigkeit enthält *Glycolsäure* und kleine Mengen einer amorphen Substanz, welche die Krystallisation des Baryum- und Bleisalzes selbst dann noch völlig verhindert, wenn man diese Salze wiederholt aus der concentrirten Lösung durch Alkohol ausfällt. Zur Gewinnung der Glycolsäure neutralisirt man diesen Rückstand mit kohlensaurem Calcium und versetzt die concentrirte Lösung des Calciumsalzes kalt mit etwas Alkohol, wo dann bei mehrtägigem Stehen eine reichliche Krystallisation von glycolsaurem Calcium erhalten wird, aus dem das basische Blei- und daraus das reine Calcium- und Zinksalz dargestellt wurden. Die Analyse der beiden letzten Salze bestätigte endlich sicher die Identität dieser Säure mit Glycolsäure.

Die Producte dieser Reaction sind dieselben, wenn sie in sehr verdünnter Lösung stattfindet, nur scheint sich dann weniger Oxalsäure und Kohlensäure, dagegen mehr Glycolsäure zu bilden. Die Lösung färbt sich anfänglich röthlich, erwärmt sich, wird dann bei gröfserem Ueberschufs von Baryumhydrat wieder farblos und trübt sich besonders bei dem auch hier nothwendigen Erwärmen.

Bei keinem dieser Versuche, die wiederholt und unter Aufwendung grofser Mengen reinen Dichlordibromacetons angestellt wurden, gelang es sicher, die Gegenwart von Chloroform nachzuweisen; der bei der Reaction auftretende Geruch scheint vielmehr von noch unzersetzter Substanz herzurühren, und verschwand, ohne dafs ein Destillat von Chloroform oder dergl. erhalten werden konnte.

Einige analytische Belege will ich hier noch beifügen.

Das wie beschrieben erhaltene gut krystallisirte *essigsaure Baryum* gab bei 110° getrocknet aus 0,2960 Substanz 0,2284 kohlensaures Baryum, entsprechend 53,67 pC. Baryum. Die Zusammensetzung $(C_2H_3O_2)_2Ba$ verlangt 53,73 pC.

Das wie oben beschrieben rein erhaltene *glycolsaure Calcium* zeigte völlige Uebereinstimmung seiner Eigenschaften mit denen des in bekannter Weise dargestellten. 0,1624 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,0484 Calciumoxyd, entsprechend 21,28 pC. Calcium; ferner verloren 0,2104 Grm. des lufttrockenen krystallisirten Salzes bei 130° 0,0472 Wasser, entsprechend 22,44 pC.; die Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca$ verlangt 21,05 pC. Calcium und dieselbe + $(OH_2)_3$ 22,13 pC. Wasser.

Das *glycolsaure Zink*, aus dem Barytumsalz durch Ausfällen mit schwefelsaurem Zink dargestellt, zeigte die für dieses Salz sehr characteristische Krystallform und gab bei 130° getrocknet aus 0,1924 Substanz 0,0717 Zinkoxyd, entsprechend 29,92 pC. Zink; berechnet sind für $(C_2H_3O_3)_2Zn$ 30,29 pC.

Die Producte der Zerlegung des Dichlordibromacetons durch Barytumhydrat sind also glycolsaures, ameisensaures, essigsaures, oxalsaures, kohlensaures Salz, Chlor- und Brommetall. Dieselben Producte entstehen bei Zersetzung durch Kaliumhydrat; Kaliumäthylat dagegen bildet mit der wasserfreien Verbindung in verdünnter alkoholischer Lösung neben einer ätherartigen, noch näher zu untersuchenden Substanz essigsaures, oxalsaures, wenig kohlensaures Salz, Chlor- und Brommetall. — Die wässerige Lösung des Dichlordibromacetons bildet beim Erhitzen bald Chlor- und Bromwasserstoff; die Producte der erst durch stärkeres Erhitzen im geschlossenen Rohre beendigten Reaction lassen sich aber wegen der zugleich eintretenden complicirten Zerstörung nicht gut verfolgen; ohne Zweifel wird die Reaction völlig analog sein der sehr einfachen, welche die Verbindung mit Alkohol erleidet.

Verhalten gegen Alkohol. — Erhitzt man Dichlordibromaceton mit Alkohol (1 : 10 Mol.) im geschlossenen Rohre, so beendigt sich die dabei stattfindende Reaction bei 150 bis 160° nach einigen Stunden. Man erhält ein wenig gefärbtes Product in zwei Flüssigkeitsschichten, einer wässerigen, sehr sauren, und einer oberen, welche Chloräthyl, Bromäthyl, Aethyläther und dieselben Säuren wie die untere enthält;

beim Oeffnen der Röhren entweicht etwas Kohlensäure und Chloräthyl, dessen Dampf während des Erhitzens einen hohen Druck ausübt.

Zur Untersuchung des Productes wurde dasselbe mit Wasser gemischt, die saure Flüssigkeit mit kaltem Barytwasser genau neutralisirt, darauf die ätherartige Schicht abgehoben und die wässerige Lösung nach Ausfällen des Baryums durch Schwefelsäure und von etwas Chlor- und Bromwasserstoff als Silberverbindungen der Destillation unterworfen, das saure Destillat in der oben beschriebenen Weise wie das analog erhaltene geprüft und darin die Gegenwart von *Ameisensäure* und *Glycolsäure* leicht nachgewiesen; Essigsäure konnte nicht sicher und aufserdem kein anderes Product erkannt werden. — Der sehr saure Destillationsrückstand gab mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und in concentrirter Lösung mit wenig Alkohol gemischt der Ruhe überlassen eine reichliche Menge fast reinen *glycolsauren Calciums*, welches in der oben befolgten Weise rein dargestellt wurde. Aufser Glycolsäure waren nur noch Spuren einer amorphen Substanz vorhanden. — Die oben genannte ätherartige Schicht des Productes destillirte fast vollständig bei 50° über; der bis 50° destillirende Theil derselben war ein Gemenge von *Chloräthyl*, *Bromäthyl* und Aethyläther; der sehr geringe Rückstand im Destillationsgefäfse destillirte unter Hinterlassung von wenig kohliger Substanz von 50 bis gegen 200°; er ist eine chlorhaltige, in Wasser lösliche, ätherartig und penetrant riechende Flüssigkeit, die ich aber wegen ihrer geringen Menge noch nicht untersucht habe.

Die erhaltene *Ameisensäure* wurde durch ihre bekannten Eigenschaften, ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, Silber- und Quecksilbersalz, die Krystallform ihres Baryum- und Bleisalzes und die Analyse des letzteren sicher nachgewiesen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Bleisalzes ergab aus 0,3241 Grm. Substanz 0,3307 schwefelsaures Blei, entsprechend 69,71 pC. Blei; die Formel $(CHO_2)_2Pb$ verlangt 69,68 pC. Blei.

Die *Glycolsäure* wurde hier in so reichlicher Menge erhalten, dafs ihre besonders characteristischen Salze mit Calcium, Baryum, Blei (neutrales und basisches Salz) und Zink dargestellt und an deren Eigenschaften, sowie denen der reinen Säure ihre Identität mit der bekannten leicht erkannt werden konnte.

Die Analyse des bei 130° getrockneten *Calciumsalzes* gab durch Verbrennen mit chromsaurem Blei aus 0,2542 Grm. Substanz 0,2329 Kohlensäure und 0,0777 Wasser, und ferner durch Glühen aus 0,1700 Substanz 0,0499 Calciumoxyd.

	Gefunden	Berechnet für $(C_2H_3O_3)_2Ca$
Kohlenstoff	25,00	25,26
Wasserstoff	3,40	3,16
Calcium	20,96	21,05
Sauerstoff	—	50,53
		100,00.

0,2313 Grm. des lufttrockenen krystallisirten Salzes verloren ferner bei 130° 0,0517 Grm. Wasser, entsprechend 22,36 pC. Krystallwasser, während die Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca + (OH_2)_3$ 22,13 pC. verlangt.

Das *Zinksalz* *), bei 130° vom Krystallwasser befreit, gab bei der Analyse aus 0,3125 Grm. Substanz 0,2544 Kohlensäure und 0,0844 Wasser, und ferner aus 0,1802 Substanz 0,0671 Zinkoxyd.

	Gefunden	Berechnet für $(C_2H_3O_3)_2Zn$
Kohlenstoff	22,20	22,30
Wasserstoff	3,00	2,80
Zink	29,89	30,29
Sauerstoff	—	44,61
		100,00.

*) Das glycolsaure Zink ist durch grofse Löslichkeit in Alkohol (bis zu 90 pC. Gehalt) ausgezeichnet.

Die Producte der Einwirkung von Alkohol auf Dichlordibromaceton sind also Chlor- und Brom-Aethyl (die mit Alkohol zur Bildung des Aethyläthers führen), Ameisensäure und Glycolsäure mit nur Spuren von Nebenproducten.

Von verschiedenen weiteren Versuchen, welche mit der Verbindung begonnen sind, hebe ich noch hervor, dafs Jodwasserstoff sehr leicht unter Abscheidung von Jod und Freiwerden von Bromwasserstoff eine Flüssigkeit bildet, die wie es scheint Dichlorhydrin ist; ferner, dafs sie mit Kaliumsulfhydrat in scheinbar sehr einfacher Reaction eine schwefelhaltige, in Wasser lösliche, sauer reagirende Substanz, und endlich mit concentrirter Lösung von schwefligsaurem Natrium sehr leicht und ebenfalls in wahrscheinlich einfacher Reaction eine s. g. Sulfosäure bildet.

Nach dem beschriebenen Verhalten gegen Alkalien und besonders gegen Alkohol ist nun wohl kein Zweifel, dafs die Verbindung $C_3H_2Cl_2Br_2O$ ein Derivat des Acetons ist. Die Zersetzung derselben durch Alkohol läfst sich einfach in folgende Gleichung fassen :

$$C_3H_2Cl_2Br_2O + (C_2H_5, HO)_4 = (ClC_2H_5)_2 + (BrC_2H_5)_2 + CH_2O_2 + C_2H_4O_3.$$

Die analoge Reaction findet bei Behandlung mit Barymhydrat statt, neben derselben aber noch folgende :

$$C_3H_2Cl_2Br_2O + (OH_2)_3 = (ClH)_2 + (BrH)_2 + CO_2 + C_2H_4O_2,$$

welche bei Einwirkung von Alkohol nur untergeordnet eintritt. Die Oxalsäure endlich ist Product einer weiteren Zersetzung unter Einflufs des Metalloxyds.

Die Constitution der Verbindung scheint den bisher bekannten Eigenschaften derselben nach dem Aceton sich anschliefsend

$$\underline{CH_2Cl\,CO}\,\underline{\;}CBr_2Cl$$

zu sein und ihre wahrscheinlichste Bildung aus Dichlorhydrin :

1) $C\underline{H_2Cl}\,C\underline{HO,H}\,CH_2Cl + Br_6 = C\underline{H_2Cl}\,C\underline{HO,Br}\,CBr_2Cl + (BrH)_3$.

2) $C\underline{H_2Cl}\,C\underline{HO,Br}\,CBr_2Cl = C\underline{H_2Cl}\,C\underline{O}\,CBr_2Cl + BrH$.

Diese Formel erklärt wenigstens leicht das Verhalten gegen Alkohol und Alkalien :

$$\begin{array}{r|l} C\underline{H_2Cl}\,C\underline{O} & CBr_2Cl \\ OH_2 + OH & H + (OH_2)_2 \\ \hline C\underline{H_2OH}\,CO,OH & + C\left\{\begin{matrix} O \\ OH \\ H \end{matrix}\right. \\ ClH + & (BrH)_2 + ClH. \end{array}$$

Weniger gut würde diefs durch andere Vorstellungen geschehen, wobei noch die Aehnlichkeit der neuen Verbindung mit den gechlorten Acetonen in Betracht kommt.

Aus den oben mitgetheilten neuen Thatsachen folgt, dafs die von mir früher aus dem s. g. Bromdichlorhydrin, welches danach sicher ein gemengtes Product war, erhaltenen Substanzen ebenso wenigstens wahrscheinlich noch nicht rein waren, indem die zur Reinigung eingeschlagenen Wege, wie aus Vorhergehendem folgt, nicht genügend sind. Bei der Natur ihrer wahrscheinlichen Beimengungen kann darüber die Analyse nur schwer entscheiden. Ich bin daher mit eingehender Untersuchung dieser Körper beschäftigt, und hoffe bald weitere Mittheilungen machen zu können. Nur Eins kann ich schon jetzt constatiren. Die Säure, welche bei Zersetzung des früher s. g. Bromdichlorhydrins (also eines Gemenges von $C_3H_6Cl_2O$, $C_3H_5BrCl_2O$ (?) und $C_3H_2Cl_2Br_2O$) mit Barymhydrat auftritt, ist *dieselbe*, wie die oben nachgewiesene *Glycolsäure* (und Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure). Ich habe auf dem angegebenen Wege aus dem rohen s. g. Propylphycit, sowie besonders auch durch Zersetzung des rohen Bromdichlorhydrins durch Alkohol reich-

liche Mengen Glycolsäure erhalten *). Niemals habe ich aber *Glycerinsäure* auffinden können. Ich kann also die *wiederholten* Angaben von Claus **) über diesen Gegenstand, dafs dabei Glycerinsäure als Oxydationsproduct eines zuerst vorhandenen Aldehyds der Glycerinsäure, $C_3H_6O_3$, an der Luft auftrete, *durchaus nicht bestätigen.* — Ob bei der Oxydation des s. g. Propylphycits mit Salpetersäure Glycerinsäure entsteht, wie Claus angiebt, hängt sicher davon ab, ob das Rohproduct, welches reichlich Glycerin enthalten mufs, verwandt würde. Ich mufs indessen annehmen, dafs auch die von mir erhaltene s. g. Propylphycitsäure noch nicht rein war.

Marburg, April 1870.

Ueber einige Flechten;

von *J. Stenhouse* ***).

Durch die Freundlichkeit des Herrn W. Carruthers, welcher in der botanischen Abtheilung des brittischen Museums beschäftigt ist, habe ich eine beträchtliche Menge Flechten aus der Nachbarschaft von Moffat in Schottland erhalten.

---

*) Zugleich entsteht dabei eine eigenthümlich scharf riechende, ätherartige Flüssigkeit, von der ich erwarte, dafs sie ein Derivat des Aldehyds $C_3H_6O_3$ ist, entstanden aus dem Bromdichlorhydrin, $C_3H_5BrCl_2O$, und Alkohol nach analoger Reaction, wie ich sie für Bildung von Aldehyd aus Aethylenbromür nachgewiesen habe. Die Entscheidung über diese von mir schon früher (diese Annalen CXLVII, 120) ausgesprochene Vermuthung wird sich ergeben, wenn ich das Bromdichlorhydrin rein isolirt habe.

**) Diese Annalen CXLVI, 244 und CLIII, 110.

***) Aus d. Proceedings of the Royal Society XVIII, 222 vom Verfasser mitgetheilt.

Es waren Cladonia rangiferina und ein Gemenge von Usnea barbata und Evernia prunastri, welche letztere sorgfältig ausgelesen wurde — eine ziemlich langwierige Operation, da die Flechten sehr in einander gewirrt waren.

Usnea barbata. — Usninsäure.

Um die Usninsäure aus dieser Flechte zu erhalten, wurde die letztere etwa 30 Minuten lang mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium macerirt, ausgedrückt, noch ein- oder zweimal in ähnlicher Weise behandelt, und die trübe Lösung dann mittelst Salzsäure, die in geringem Ueberschusse angewendet wurde, gefällt. Die so erhaltene rohe dunkelgrüne Säure wurde mit Kalkmilch und einer beträchtlichen Menge warmen Wassers (von 40° C.) gemischt, filtrirt, und die klare citronenfarbige Lösung von usninsaurem Calcium mit Salzsäure angesäuert. Die Säure wurde so in blafsgelben Flocken gefällt, welche gesammelt wurden.

Der Grund für diese Abänderung des früher *) von mir vorgeschlagenen Verfahrens ist, dafs, wenn auch die Usninsäure einmal erst ausgezogen sich leicht in Kalkmilch auflöst, doch die Erschöpfung der hier in Rede stehenden und mehrerer anderer dichter Flechten eine oftmalige Wiederholung der Behandlung erfordert, wenn man Kalk anwendet, während zwei oder drei Behandlungen mit kohlensaurem Natrium hinreichend sind.

Die auf diese Art erhaltene theilweise gereinigte Usninsäure wurde leicht vollends gereinigt durch Benutzung der dieser Säure eigenthümlichen Eigenschaft, bei dem Kochen mit Kalk ein unlösliches Calciumsalz zu bilden. Die rohe gelbe Säure wurde mit Wasser und einem Ueberschusse von

*) Diese Annalen LXVIII, 98.

gelöschtem Kalk in einen Kolben gegeben, und das Gemische 20 bis 30 Minuten lang gekocht. Das unlösliche usninsaure Calcium wurde gesammelt, mit heifsem Wasser gut ausgewaschen, und der Kalk dann durch Kochen des Salzes mit einem schwachen Ueberschusse von Salzsäure entfernt. Die ziemlich reine Usninsäure wurde dann gesammelt und mit siedendem Wasser gut ausgewaschen. Rathsam erschien es, das Digeriren mit Salzsäure eine halbe Stunde lang andauern zu lassen, da die Säure dadurch dichter und leichter zu sammeln wurde. Durch diese abwechselnde Behandlung mit Kalk und mit Säure wurde eine grofse Menge einer dunkel gefärbten Verunreinigung beseitigt. — Dieses Verfahren ist das beste, um Usninsäure in einem leidlichen Zustande von Reinheit aus Rückständen zu gewinnen.

Doch wurde es, wenn es sich um die Darstellung beträchtlicher Mengen Usninsäure handelte, besser befunden, den blafsgelben Usninsäureteig, wie er durch Fällung aus der Kalklösung erhalten war, mit einer kleinen Menge Wasser zu kochen, unter allmäligem Zusatz einer Lösung von Aetznatron in solcher Menge, dafs fast die ganze Menge der Usninsäure gelöst wurde. Die Flüssigkeit wurde dann bei Seite gesetzt, um zu krystallisiren, nach dem Erkalten die sehr dunkel gefärbte überstehende Mutterlauge decantirt, und die Krystalle von usninsaurem Natrium ein- oder zweimal durch Decantiren mit einer kleinen Menge kalten Wassers gewaschen. Es wurde dann wieder aufgelöst und ein- oder zweimal in derselben Weise umkrystallisirt.

Das fast reine usninsaure Natrium wurde nun in einer beträchtlichen Menge heifsen Weingeistes aufgelöst, filtrirt und die siedende Lösung stark mit Essigsäure angesäuert. Die Usninsäure schied sich dann in feinen Nadeln aus, welche nach dem Erkalten gesammelt, mit kaltem Weingeist (in welchem sie fast unlöslich sind) gut gewaschen und behufs

vollständiger Reinigung aus siedendem Weingeist umkrystallisirt wurden.

War jedoch die Menge der Säure, mit welcher zu operiren war, nur klein, so ergab sich als das beste Verfahren, die Säure mittelst Aetznatronlösung in einer grofsen Menge siedenden Weingeistes aufzulösen, von den ungelöst gebliebenen Verunreinigungen abzufiltriren und mit Essigsäure stark anzusäuern. Die bei dem Erkalten der Lösung in breiten Nadeln auskrystallisirende fast reine Usninsäure wurde gesammelt, gewaschen und zwei- bis dreimal aus Weingeist umkrystallisirt.

Ein durch Kochen mit Kalk gereinigtes Präparat ergab 62,53 pC. C und 5,13 pC. H, ein durch wiederholtes Umkrystallisiren der rohen Säure aus Weingeist gereinigtes 62,79 pC. C und 4,99 pC. H; Hesse hatte in dieser Säure 62,80 pC. C und 5,00 pC. H gefunden. Dieser Chemiker *) hat die, auch von mir angenommene Formel $C_{18}H_{18}O_7$ aufgestellt, nach welcher sich 62,43 pC. C und 5,20 pC. H berechnen. In den von W. Knop, Rochleder und Heldt sowie von mir 1848 veröffentlichten Analysen war der Procentgehalt an Kohlenstoff um etwa 0,75 pC. höher, als oben angegeben, gefunden und die Formel $C_{19}H_{16}O_7$ abgeleitet worden.

Usninsaures Natrium. — Dieses Salz wurde am Besten dargestellt durch Zusatz von 1 Theil reiner Usninsäure zu 20 Theilen siedenden Wassers und Zufügen von genügend viel Aetznatronlösung um fast die ganze Menge der Säure zu lösen, Filtriren und Stehenlassen zur Krystallisation. Nach einmaligem Umkrystallisiren ergab es 6,18 u. 6,30 pC. Na; nach der Formel $C_{18}H_{17}NaO_7$ berechnen sich 6,25 pC.

---

*) Diese Annalen CXVII, 345.

— Das Salz krystallisirt in blafsgelben seideartigen Nadeln, ist nicht sehr löslich in kaltem Wasser, löslicher in Weingeist. Es wird leicht durch Kohlensäure zersetzt; so zwar, dafs, wenn reines usninsaures Natrium eine Zeit lang der Luft ausgesetzt ist, es Kohlensäure absorbirt und nicht mehr vollständig in Wasser löslich ist. Leitet man einen Kohlensäurestrom durch eine wässerige Lösung des Salzes, so wird die Usninsäure vollständig ausgefällt.

Usninsaures Calcium. — Als reine Usninsäure mit Weingeist befeuchtet und dann in einem Mörser mit Kalkmilch zusammengerieben wurde, ging sie Verbindung ein unter Bildung eines tiefgelben Teiges, der, nach Zusatz von mehr Wasser und Filtriren, eine citronenfarbige Lösung gab, in welcher usninsaures Calcium und Kalkhydrat enthalten waren. Bei dem Erhitzen wurde diese Lösung trübe, und nachdem sie einige Zeit hindurch im Kochen erhalten worden, war die ganze Menge der Usninsäure in Form einer unlöslichen Calciumverbindung ausgeschieden, welche kleine tiefgelbe rhomboïdale Krystalle bildete. Obgleich ich mehrere Analysen dieser Verbindung ausführte, mit Präparaten die zu verschiedenen Zeiten dargestellt waren, konnte ich dieselbe doch nicht von constanter Zusammensetzung erhalten, was vermuthlich darauf beruhte, dafs sie mit veränderlichen Mengen von kohlensaurem Calcium und Kalkhydrat gemischt war. — Die Bildung dieses unlöslichen Calciumsalzes ist sehr characteristisch für die Usninsäure und giebt ein ausgezeichnetes Mittel für den Nachweis derselben ab. Wie das Natriumsalz wird auch dieses Calciumsalz durch Kohlensäure vollständig zersetzt. Die Usninsäure scheint hiernach eine nur sehr schwache Säure zu sein.

Ein Versuch wurde gemacht, *usninsaures Aethyl* durch Behandlung von usninsaurem Silber mit Aethyljodür darzustellen; doch ohne Erfolg. — Bei der Behandlung der

Usninsäure mit Brom, wurde sie vollständig zersetzt und zu einem orangefarbenen unkrystallisirbaren Harz umgewandelt.

Evernia prunastri. — Evernsäure.

Die Evernsäure und die Usninsäure, welche in dieser Flechte enthalten sind, wurden in der Weise ausgezogen, dafs die Flechte zwei- oder dreimal nach einander, jedesmal etwa $^1/_2$ Stunde lang mit Kalkmilch macerirt, die Lösung der beiden Säuren dann filtrirt, mit einem geringen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure gefällt, der Niederschlag gesammelt und getrocknet wurde. Um die Evernsäure aus dem Gemische auszuziehen, wurde dasselbe etwa 5 Minuten lang mit 4 Theilen siedenden Alkohols geschüttelt und die Flüssigkeit filtrirt; die ungelöst gebliebenen Säuren wurden 2- oder 3 mal mit derselben Menge siedenden Alkohols behandelt, und die in Lösung gegangene Evernsäure durch Zusatz eines gleichen Volums Wasser ausgeschieden. Auf diese Art wurde die Evernsäure, da dieselbe in siedendem Alkohol leicht löslich ist, grofsentheils von der Usninsäure getrennt, welche sich in dieser Flüssigkeit nur schwierig auflöst, wenn sie nicht mit derselben beträchtlich lange digerirt wird. Die so erhaltene rohe Evernsäure betrug etwa ein Dritttheil von dem ursprünglichen Säuregemische; sie wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Weingeist gereinigt, unter Beachtung der Vorsicht, dafs sie nicht irgend längere Zeit mit der Flüssigkeit digerirt wurde. Das Verfahren wird dadurch wesentlich erleichtert, dafs man die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen durch Anwendung eines Bunsen'schen Vacuumfilters vollständig trennt.

Reine Evernsäure, wie dieselbe bereits von mir *) und von Hesse **) beschrieben worden, besteht aus Aggregaten

*) Diese Annalen LXVIII, 84.

**) Daselbst CXVII, 298.

kleiner Nadeln, welche bei 164° C. schmelzen. Sie ist eine schwache Säure und zersetzt Lösungen von zweifach-kohlensaurem Natrium nicht in der Kälte; da jedoch der anhängende Farbstoff in dieser Flüssigkeit etwas löslich ist, so läfst sich die letztere dazu anwenden, die rohe Säure von dieser Verunreinigung grofsentheils zu befreien. Die Lösung des evernsauren Calciums wird durch einen lange einwirkenden Strom von Kohlensäure zersetzt, unter Ausfällung von kohlensaurem Calcium und unveränderter Evernsäure.

Auf theoretische Gründe hin ist angegeben worden *), dafs bei der Einwirkung von Kali- oder Barythydrat die Evernsäure zu Orsellin- und Everninsäure gespaltet werde. Diese Voraussagung ist jedoch nicht richtig, sofern ich, meiner früheren Angabe **) entsprechend, auch jetzt finde, dafs Everninsäure hierbei als das einzige fixe Product auftritt.

Tetrabromevernsäure. — Vollkommen trockene und fein gepulverte Evernsäure wurde in der Kälte mit einem geringen Ueberschusse von wasserfreiem Brom behandelt; grofse Mengen Bromwasserstoffsäure wurden entwickelt und eine bromhaltige Verbindung gebildet. Um zu vermeiden, dafs ein Theil der angewendeten Säure der Einwirkung des Broms entgehe, wurde das Product fein gepulvert und nochmals mit Brom behandelt. Nach längerem Stehenlassen, damit das überschüssige Brom sich verflüchtige, wurde die fein gepulverte Verbindung mit Schwefelkohlenstoff gut gewaschen, um die letzten Spuren von Brom hinwegzunehmen zusammen mit einer geringen Menge eines harzigen Körpers, welcher zu gleicher Zeit gebildet wird. Durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wird die Tetrabromevernsäure ganz rein erhalten. Bei der Analyse

*) Watts' Dict. Chem. II, 611.

**) Diese Annalen LXVIII, 86.

ergab sie Zahlen, welche der Formel $C_{17}H_{12}Br_4O_7$ entsprechen: Gefunden wurden 31,64 pC. C, 2,03 pC. H und 49,44 pC. Br, während sich nach der angegebenen Formel 31,48 pC. C, 1,86 pC. H und 49,48 pC. Br berechnen. Diese Verbindung ist also Evernsäure, in welcher 4 Aeq. Wasserstoff durch Brom ersetzt sind.

Die Tetrabromevernsäure ist ziemlich löslich in heifsem Alkohol, aus welcher Lösung sie bei längerem Stehen derselben in kleinen farblosen Prismen auskrystallisirt. Sie ist unlöslich in Wasser und in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in heifsem Benzol, leicht löslich in Aether, welchen sie bei raschem Verdampfen als ein durchsichtiges farbloses Harz zurückläfst; sie schmilzt bei 161° C. Die Säure ist sehr löslich in Lösungen von Alkalien, und diese Flüssigkeiten trocknen bei dem Verdampfen zu einer gummiartigen Masse ein. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird sie zersetzt.

Usninsäure aus Evernia prunastri. — Die bei der Darstellung der Evernsäure ungelöst gebliebene Usninsäure hielt gewöhnlich Spuren der ersteren Säure, auch nach wiederholter Behandlung mit Alkohol, zurück; aber diese Verunreinigung wurde durch Kochen mit Kalk, nach dem in dem ersten Theile dieser Abhandlung beschriebenen Verfahren, vollständig beseitigt. Die Evernsäure und andere Verunreinigungen wurden hierdurch zersetzt und entfernt, und die Usninsäure hinterblieb in der Form eines unlöslichen Calciumsalzes. Die von dem Kalk abgeschiedene und gereinigte Säure schmolz bei 202° C. und ergab bei der Analyse 62,63 pC. C und 5,41 pC. H, während sich nach der Formel $C_{18}H_{18}O_7$ 62,43 pC. C und 5,20 pC. H berechnen. Hiernach hat die Usninsäure aus der Evernia prunastri dieselbe Zusammensetzung wie die aus der Usnea barbata; sie hat auch denselben Schmelzpunkt und stimmt mit ihr in allen anderen Eigenschaften überein.

Cladonia rangiferina. — Cladoninsäure, β-Orcin.

Ich hatte 1848 *) aus der Cladonia rangiferina die darin enthaltene Flechtensäure ausgezogen und bei der Analyse für dieselbe die nämliche Zusammensetzung wie für die Usninsäure gefunden, mit welcher die erstere Säure auch nach den Eigenschaften sehr nahe überein kommt. Hesse hat jedoch beobachtet **), dafs der Schmelzpunkt dieser Säure (175° C.) von dem der gewöhnlichen Usninsäure (203° C.) verschieden ist, und schlug deshalb, mit Rücksicht auf die grofse Aehnlichkeit welche sie im Allgemeinen mit der gewöhnlichen Usninsäure zeigt, vor, sie als β-Usninsäure zu bezeichnen.

Ich hatte früher ***) durch trockene Destillation eines Gemisches der Säuren aus Cladonia rangiferina und verschiedenen Arten von Usnea β-Orcin erhalten, aber ich habe in der letzten Zeit gefunden, dafs die gewöhnliche, bei 203° schmelzende Usninsäure, welche aus Evernia prunastri, Ramalina calicaris und den verschiedenen Usnea-Arten erhalten war, bei der Destillation keine Spur β-Orcin giebt, während im Gegentheil die aus Cladonia ausgezogene Säure (die bei 175° schmelzende β-Usninsäure Hesse's) bei gleicher Behandlung β-Orcin liefert, und sich somit auch bezüglich ihrer Zersetzungsproducte, wie bezüglich ihres Schmelzpunktes, von der gewöhnlichen Usninsäure bestimmt verschieden zeigt. Unter diesen Umständen erscheint es mir besser, die Säure aus Cladonia rangiferina als „Cladoninsäure“ zu bezeichnen, anstatt ihr die von Hesse vorgeschlagene Benennung „β-Usninsäure“ beizulegen.

---

*) Diese Annalen LXVIII, 98.

**) Daselbst CXVII, 347.

***) Daselbst LXVIII, 104.

Ich hoffte, die Cladoninsäure einer sorgfältigeren Untersuchung unterwerfen zu können, und verschaffte mir in dieser Absicht eine gröfsere Menge der Cladonia rangiferina aus der Gegend von Moffat. Dieselbe wurde indessen unglücklicher Weise erst im Anfang December gesammelt, und ich war erstaunt zu finden, dafs sie kaum eine Spur Cladoninsäure oder einer ähnlichen Säure enthielt. Ich beabsichtige, in dem Sommer mir eine andere Quantität zu verschaffen, und hoffe, dafs ich dann bessere Resultate erhalte.

Schliefslich habe ich Herrn C. E. Groves für die Beihülfe zu danken, welche er mir bei dieser Untersuchung geleistet hat.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

---

77) Ueber das Toluylenoxyd oder Desoxybenzoïn, $C_{14}H_{12}O$;

von *H. Limpricht* und *H. Schwanert.*

Diese Verbindung wurde 1860 von Zinin entdeckt. Er *) erhielt sie bei Behandlung zuerst des Benzoïns, später **) des Chlorbenzils mit Zink und Salzsäure, und giebt der letzteren Methode als der vortheilhafteren den Vorzug. — Wir glaubten diese Verbindung auch schon bei Zerlegung des essigsauren Toluylens mit weingeistigem Kali erhalten zu

---

*) Diese Annalen CXIX, 179; CXXVI, 218.

**) Daselbst CXLIX, 375.

haben und nannten sie Toluylenäther *), sind jedoch jetzt zu der Ueberzeugung gelangt, damals nicht $C_{14}H_{12}O$, sondern $C_{14}H_{14}O$ (Toluylenhydrat) unter Händen gehabt zu haben.

Aufser nach den Methoden Zinin's wird das Toluylenoxyd gewonnen, wenn man Benzoïn über erhitzten Zinkstaub leitet :

$$\underset{\text{Benzoïn}}{C_{14}H_{12}O_2} = \underset{\text{Toluylenoxyd}}{C_{14}H_{12}O} + O;$$

dabei geht aber die Sauerstoffentziehung zum Theil weiter unter Bildung von Toluylen, $C_{14}H_{12}$, und eines mit demselben isomeren Oels. — Ferner, wenn gebromtes Toluylen **), $C_{14}H_{11}Br$, mehrere Stunden mit Wasser auf 180 bis 190° erhitzt wird :

$$\underset{\text{Gebromtes Toluylen}}{C_{14}H_{11}Br} + H_2O = \underset{\text{Toluylenoxyd.}}{C_{14}H_{12}O} + HBr$$

Uns schien dieses Verfahren das bequemste zur Darstellung gröfserer Mengen Toluylenoxyd, und wir haben es vorzugsweise zur Beschaffung des Materials für unsere Versuche angewandt.

Das gebromte Toluylen wird in einem starken Rohr aus böhmischem Glas 6 Stunden mit dem vierfachen Volum Wasser auf 180 bis 190° erhitzt, nach dem Erkalten das Rohr durch Aufblasen vor der Lampe geöffnet (wobei zuweilen, wenn die Temperatur höher gestiegen war, starker Druck bemerkbar wird), die wässerige Lösung des Bromwasserstoffs von dem krystallinisch erstarrten Toluylenoxyd abgegossen und letzteres durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Das Toluylenoxyd besitzt die von Zinin angeführten Eigenschaften. Es krystallisirt in Tafeln, die zuweilen sehr

*) Diese Annalen CXLV, 347.

**) Daselbst CXLV, 340.

grofs werden, löst sich leicht in Weingeist und Aether, schmilzt bei 54 bis 55⁰ und läfst sich unverändert überdestilliren.

0,278 Grm. lieferten 0,8785 Kohlensäure und 0,158 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}O$		Gefunden
C	168	85,6	85,8
H	12	6,1	6,3
O	16	8,3	—
	196	100,0.	

Durch Sauerstoffentziehung kann das Toluylenoxyd in Toluylen übergeführt werden. Dieses folgt schon aus dem Auftreten des Toluylens neben Toluylenoxyd beim Erhitzen des Benzoïns mit Zinkstaub, und wir haben es deshalb unterlassen, denselben Versuch noch mit reinem Toluylenoxyd anzustellen. — Wird das Toluylenoxyd mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127⁰) 6 Stunden auf 180⁰ erhitzt, so entsteht zuerst ebenfalls Toluylen und daraus dann Dibenzyl *). Das braune theerähnliche Product wurde mit Wasser und Soda gewaschen, in Aetherweingeist gelöst, das beim Verdunsten sich abscheidende Harz entfernt und das aus der Mutterlauge anschiefsende Dibenzyl durch Umkrystallisiren gereinigt. Der Schmelzpunkt wurde bei 50⁰ beobachtet.

0,124 Grm. lieferten 0,420 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}$		Gefunden
C	168	92,3	92,4
H	14	7,7	8,0
	182	100,0.	

Durch Aufnahme von Wasserstoff entstehen aus dem Toluylenoxyd zwei Verbindungen, $C_{28}H_{26}O_2$ und $C_{14}H_{14}O$. Die weingeistige Lösung des Toluylenoxyds wurde mehrere

*) Diese Annalen CXLV, 334.

Stunden im Wasserbade mit Zinkfeile und Salzsäure digerirt, darauf filtrirt, das Filtrat mit Wasser vermischt und der nach 12 Stunden gesammelte Niederschlag in Weingeist gelöst. Zuerst setzten sich weifse, zuweilen zu Warzen vereinigte kleine Nadeln ab, die bei 156° schmolzen und die Zusammensetzung $C_{28}H_{26}O_2$ besafsen; dann krystallisirte unverändertes Toluylenoxyd heraus und zuletzt blieb eine dickflüssige Mutterlauge. — Weit glatter sind die Resultate bei Anwendung von Natriumamalgam statt Zink und Salzsäure. Die weingeistige Lösung des Toluylenoxyds wurde 24 Stunden im Dampfapparat mit Natriumamalgam behandelt, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, im Wasserbade der Weingeist verdunstet und endlich mit Wasser vermischt. Der dabei entstehende Niederschlag lieferte aus weingeistiger Lösung Anfangs wieder die bei 156° schmelzenden Krystalle $C_{28}H_{26}O_2$ in geringer Menge, und darauf sehr leicht lösliche feine Nadeln $C_{14}H_{14}O$.

Die Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$ bildet glasglänzende kleine Nadeln, die in Weingeist schwer löslich sind.

0,262 Grm. lieferten 0,8145 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{26}O_2$		Gefunden
C	336	85,3	84,8
H	26	6,6	6,7
O	32	8,1	—
	394	100,0.	

Sie hat sich nach der Gleichung

$$2\,C_{14}H_{12}O + H_2 = C_{28}H_{26}O_2$$

gebildet und ist offenbar ein zwischen dem Toluylenoxyd $C_{14}H_{12}O$ und Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ stehendes intermediäres Product.

Toluylenhydrat, $C_{14}H_{14}O$. — Lange feine glasglänzende spröde Nadeln, die häufig von einem gemeinsamen Mittel-

punkt ausgehen, sich in Weingeist (1 Thl. 94 procent. Weingeist löst bei + 7° 4,2 Thl. Toluylenhydrat) und Aether äufserst leicht, in Wasser nicht lösen, bei 62° schmelzen und unverändert destilliren.

0,177 Grm. lieferten 0,548 Kohlensäure und 0,1155 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}O$		Gefunden
C	168	84,8	84,4
H	14	7,1	7,2
O	16	8,1	—
	198	100,0.	

Das Toluylenhydrat entsteht auch beim Erhitzen des Toluylenalkohols und des Toluylenoxyds mit weingeistigem Kali. Der Toluylenalkohol zerlegt sich nach der Gleichung

$$3C_{14}H_{14}O_2 = 2C_{14}H_{14}O + 2C_7H_6O_2 + H_2$$

Toluylenalkohol — Toluylenhydrat — Benzoësäure.

Der von uns in einer früheren Abhandlung *) beschriebene Toluylenäther war Toluylenhydrat, und dessen Bildung läfst sich jetzt leicht erklären : Wir hatten es erhalten beim Erhitzen des essigsauren Toluylens mit weingeistigem Kali, wobei ein Theil des zuerst entstandenen Toluylenalkohols nach obiger Gleichung weiter zerlegt worden war. Von der damals dargestellten Verbindung hatten wir noch einen Rest, der zwar nicht hinreichte um eine Analyse damit auszuführen, jedoch genügte, nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt zu bestimmen. Es wurden lange, bei 62° schmelzende Nadeln erhalten.

Die Zersetzung des Toluylenoxyds beim Erhitzen auf 150° mit weingeistigem Kali erfolgt nach der Gleichung :

$$3C_{14}H_{12}O + 2C_2H_6O = 2C_{14}H_{14}O + C_{18}H_{18}O_2 + H_2O$$

Toluylenoxyd — Toluylenhydrat.

Wir erhitzten in zugeschmolzenen Röhren jedesmal 4 Grm. Toluylenoxyd mit eines Lösung von 1 Grm. Natrium

*) Diese Annalen CXLV, 347.

in starkem Weingeist 3 Stunden auf 150°. Läfst man die Temperatur nicht höher steigen, so treten nur die oben angeführten Producte auf und beim Aufschmelzen der Röhren zeigt sich kein Druck; aber schon bei Erhöhung der Temperatur auf 160° ist geringer und auf 170° sehr starker Druck wahrnehmbar, und es hat dann das Toluylenhydrat zum gröfsten Theil eine Spaltung in Toluylen und Wasser erlitten. Der Inhalt der Röhren wurde nach dem Vermischen mit Wasser in gelinder Wärme von dem meisten Weingeist befreit, und setzte darauf beim Stehen das Toluylenhydrat vollständig in Krystallen ab, während aus der abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit Salzsäure die andere Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ harzförmig fällte.

Die Eigenschaften des Toluylenhydrats sind schon oben angegeben. Von dem mit weingeistigem Kali aus Toluylenoxyd dargestellten wurden noch einige Analysen ausgeführt.

1. 0,247 Grm. lieferten 0,7695 Kohlensäure und 0,1655 Wasser.

2. 0,2805 Grm. lieferten 0,869 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}O$		Gefunden 1.	2.
C	168	84,8	84,9	84,5
H	14	7,1	7,4	7,3
O	16	8,1	—	—
	198	100,0.		

Das Toluylenhydrat wird schon in der Kälte, schneller in gelinder Wärme von Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. in Toluylenoxyd verwandelt. Nachdem die Einwirkung der Salpetersäure kurze Zeit gedauert hatte, wurde mit Wasser gefällt und der Niederschlag in Weingeist gelöst, aus welchem zuerst die bei 54° schmelzenden Tafeln des Toluylenoxyds krystallisirten. Beim Uebergiefsen des Toluylenhydrats mit Brom entwickelt sich Bromwasserstoff und es bilden sich mehrere Verbindungen, von denen nur Bromtolan mit Sicherheit erkannt wurde.

Wird das Toluylenhydrat eine halbe Stunde mit verdünnter Schwefelsäure (1 Schwefelsäure und 4 Wasser) gekocht, so zerlegt es sich in Toluylen und Wasser :

$$\underset{\text{Toluylenhydrat}}{C_{14}H_{14}O} = \underset{\text{Toluylen.}}{C_{14}H_{12}} + H_2O$$

Das Toluylen besafs nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 120° und gab auf Zusatz von Brom zur ätherischen Lösung bei 230° schmelzendes Bromtoluylen.

Nach derselben Gleichung zerlegt sich das Toluylenhydrat, wenn es 3 Stunden mit weingeistigem Kali auf 170° erhitzt wird. Der beim Oeffnen des Rohres sich zeigende Druck, wahrscheinlich von Wasserstoff herrührend, deutet auf eine andere gleichzeitig vor sich gehende Zersetzung; doch konnte kein Zersetzungsproduct aufser Toluylen in wesentlicher Menge aufgefunden werden.

In Chloracetyl löst sich das Toluylenhydrat sehr leicht unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Chloracetyls in gelinder Wärme und vollständiger Entfernung der Salzsäure durch achttägiges Verweilen im Vacuum bleibt ein vollkommen farbloses, dickflüssiges Liquidum, welches *Acetyl-Toluylenhydrat*, $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)O$, ist.

0,3105 Grm. lieferten 0,9115 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{16}H_{16}O_2$		Gefunden
C	192	80,0	80,0
H	16	6,6	6,7
O	32	13,4	—
	240	100,0.	

In Weingeist und Aether ist es leicht löslich; bei der Destillation geht es gröfstentheils unzersetzt über, nur eine geringe Menge zerlegt sich in Essigsäure (am Geruch und Röthung des Lackmuspapiers erkannt) und Toluylen, welches

bei nicht zu starkem Erhitzen in der Retorte bleibt. Mit weingeistigem Kali zerlegt es sich in der Wärme sehr rasch in Essigsäure und Toluylenhydrat, von dem ein Theil in Toluylen verwandelt wird. — Das Acetyl-Toluylenhydrat wird bei vierstündigem Erhitzen auf 150° mit überschüssigem Chloracetyl vollständig in Essigsäure und Toluylen zerlegt.

Die *Verbindung* $C_{18}H_{18}O_2$, welche zugleich mit dem Toluylenhydrat beim Erhitzen des Toluylenoxyds mit weingeistigem Kali auftritt, wird aus der vom Toluylenhydrat abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag ist harzig, löst sich leicht in Weingeist und krystallisirt daraus entweder sehr bald, oder scheidet sich beim allmäligen Verdunsten des Weingeistes ölförmig ab und verharrt in diesem Zustande oft wochenlang; die Krystallisation kann dann durch Uebergiefsen mit wenig Weingeist und tüchtiges Umrühren befördert werden.

Beim Erkalten der concentrirten heifsen weingeistigen Lösung krystallisirt die Verbindung in büschelförmig vereinigten langen weifsen Nadeln; bei langsamer Umwandlung des Oels in Krystalle bilden sich oft kurze wasserhelle Prismen. Sie schmelzen bei 100°, doch trat dieses einigemal nicht in kochendem Wasser, sondern erst in einem auf 102 bis 103° erhitzten Oelbade ein. Beim Erhitzen im Röhrchen über der Gasflamme ziehen sich Oelstreifen von der erhitzten Stelle weg und in den kälteren Stellen des Rohres bildet sich ein weifser Anflug. Die Verbindung löst sich leicht in Aether und Eisessig, ziemlich leicht in kochendem, viel weniger in kaltem Weingeist; concentrirte Schwefelsäure löst sie erst in der Wärme mit gelber Farbe, Wasser fällt sie wieder. Kohlensaures Natrium, Ammoniak und Natronlauge lösen sie auch in der Wärme nicht; dagegen wird sie von weingeistigem Kali aufgenommen und aus dieser Lösung nicht durch Wasser, wohl aber durch Salzsäure wieder gefällt. Die wein-

geistige Lösung giebt mit Bleizucker und Höllenstein keinen Niederschlag, auch nicht nach Zusatz von Ammoniak; die mit einer *sehr geringen* Menge Kali versetzte weingeistige Lösung giebt mit Höllenstein einen braunen Niederschlag von Silberoxyd.

Es gaben:

1. 0,2485 Grm. (Schmelzp. 100°) 0,7395 Kohlensäure und 0,157 Wasser.
2. 0,298 Grm. (Schmelzp. 100°) 0,8880 Kohlensäure und 0,187 Wasser.
3. 0,218 Grm. (Schmelzp. 100°) 0,6460 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.
4. 0,357 Grm. (Schmelzp. 102°) 1,0495 Kohlensäure und 0,221 Wasser.
5. 0,214 Grm. (Schmelzp. 103°) 0,6345 Kohlensäure und 0,136 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{18}O_2$		Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.
C	216	81,2	81,2	81,3	80,8	81,3	80,9
H	18	6,8	7,0	6,9	7,1	6,9	7,1
O	32	12,0	—	—	—	—	—
	266	100,0.					

Natriumamalgam bewirkt bei 24stündiger Berührung mit der in Weingeist gelösten Verbindung keine Veränderung. — Auch beim Kochen der essigsauren Lösung mit Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) tritt keine Zersetzung ein (die Analyse der wieder abgeschiedenen Verbindung ist oben unter 5. angeführt). — Brom wirkt auf die freie Verbindung und auf die essigsaure Lösung ein unter Bildung krystallisirter und ölförmiger Producte.

Wird die Verbindung mit rauchender Salzsäure $1^1/_2$ Stunden auf 180° erhitzt oder mit verdünnter Schwefelsäure (1 Schwefelsäure und 4 Wasser) 2 Stunden gekocht, so bildet sich ein braunes, in Weingeist leicht lösliches Oel. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fällt ein braunes Harz aus der weingeistigen Lösung und die von demselben abgegossene

Flüssigkeit liefert Krystalle, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. Es sind dann kleine wasserhelle Prismen, die sich in Weingeist ziemlich schwer lösen, bei 132° schmelzen und ebenfalls $C_{18}H_{18}O_2$ zusammengesetzt sind.

0,203 Grm. lieferten 0,606 Kohlensäure und 0,1275 Wasser, entsprechend 81,4 pC. Kohlenstoff und 6,9 pC. Wasserstoff.

Wir hätten gerne noch mehr Versuche zur Aufklärung der Constitution dieser aus Toluylenoxyd mit weingeistigem Kali entstehenden Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ angestellt, mufsten aber wegen Mangels an Material davon abstehen.

Gebromtes Toluylenoxyd, $C_{14}H_{11}BrO$. — Die ätherische Lösung des Toluylenoxyds erwärmt sich auf Zusatz von Brom, jedoch nicht bis zum Sieden des Aethers. Als gleiche Molecule zusammengebracht wurden, war nach 10 Minuten die Farbe des Broms verschwunden; beim Abdestilliren des Aethers entwich viel Bromwasserstoff und der ölige Rückstand erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Die weingeistige Lösung desselben setzte nach mehreren Tagen nur Oeltropfen ab, die sich beim Einstellen des Glases in Eis in weifse warzenförmige Krystalle verwandelten.

0,808 Grm. in weingeistiger Lösung mit Silberlösung gefällt lieferten 0,562 Bromsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{11}BrO$	Gefunden
Br	29,1	29,5.

Dieses gebromte Toluylenoxyd löst sich leicht in Aether und heifsem Weingeist, schmilzt bei 50° und färbt sich gelb bei 100°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, mit weingeistigem Kali auf 150°, beim Digeriren der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam und beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Silberlösung tritt das Brom vollständig aus.

Die weingeistige Lösung wurde mit salpetersaurem Silber vollständig ausgefällt, das überschüssige Silber mit Salzsäure entfernt, das Filtrat mit Soda neutralisirt, eingedampft, mit Wasser vermischt und der Niederschlag in Weingeist gelöst. Diese Lösung hinterliefs bei freiwilligem Verdunsten ein Oel von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_2$.

0,3063 Grm. lieferten 0,887 Kohlensäure und 0,168 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}O_2$		Gefunden
C	168	79,3	78,9
H	12	5,6	6,0
O	32	15,1	—
	212	100,0	

und die Zersetzung ist nach der Gleichung

$$C_{14}H_{11}BrO + NAgO_3 + H_2O = C_{14}H_{12}O_2 + AgBr + NHO_3$$

erfolgt. Ob aber dieses Oel wirklich eine einfache chemische Verbindung gewesen ist, müssen wir unentschieden lassen; denn nach mehreren Tagen setzten sich Krystalle von Benzil in grofser Menge ab und nach Entfernung derselben blieb ein Oel, das auch nach mehreren Monaten noch nicht erstarrt war. Wird von der verdoppelten Formel obiger Verbindung, $C_{28}H_{24}O_4$, die Formel des Benzils, $C_{14}H_{10}O_2$, abgezogen, so bleibt ein Rest $C_{14}H_{14}O_2$, der die Zusammensetzung des Toluylenalkohols hat, mit dem jenes Oel aber keine Aehnlichkeit besitzt.

Das gebromte Toluylenoxyd giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° Benzil, Toluylenoxyd und Bromwasserstoff:

$$2\,C_{14}H_{11}BrO + H_2O = \underset{\text{Benzil}}{C_{14}H_{10}O_2} + \underset{\text{Toluylenoxyd.}}{C_{14}H_{12}O} + 2\,HBr$$

Wir haben uns nur überzeugt, dafs dem gebromten Toluylenoxyd beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 150° und bei Digestion mit Weingeist und Natriumamalgam das Brom vollständig entzogen wird, ohne die dabei entstehenden Verbindungen einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Nach dem Erhitzen mit weingeistigem Kali fällt Wasser ein Oel, das Filtrat scheidet auf Zusatz von Salzsäure nochmals ein Oel ab; beide waren nicht zum Krystallisiren zu bringen. — Nach dem Digeriren mit Natriumamalgam wurde von Wasser ein Oel gefällt, das aus weingeistiger Lösung weiche glashelle, bei circa 60° schmelzende Krystalle und Toluylenhydrat absetzte, und das Filtrat lieferte mit Salzsäure einen der Benzoësäure gleichenden krystallinischen Niederschlag.

Zweifach-gebromtes Toluylenoxyd, $C_{14}H_{10}Br_2O$. — Die ätherische Lösung des Toluylenoxyds giebt nach Zusatz von überschüssigem Brom bei freiwilligem Verdunsten diese Verbindung. Sie wird auch mit genau denselben Eigenschaften gewonnen, wenn man zu geschmolzenem Toluylenoxyd Brom tropft; unter heftigem Aufbrausen entweicht Bromwasserstoff und nach genügendem Bromzusatz erstarrt die Masse plötzlich krystallinisch. Nach letzterem Verfahren hat Zinin *) diese Verbindung schon dargestellt. — Sie krystallisirt in harten soliden vollkommen weifsen Prismen, löst sich leicht in Aether und heifsem Weingeist, schwer in kaltem Weingeist; die weingeistige Lösung ist gelb gefärbt. Die Krystalle schmelzen bei 110 bis 112° und färben sich bei circa 200° braun; Zinin giebt an, dafs sie bei 87° schmelzen und bei unbedeutendem Ueberhitzen sich braun färben sollen, was wir trotz mehrfach wiederholter Versuche nicht beobachten konnten.

0,216 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,229 Bromsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}Br_2O$	Gefunden
Br	45,2	45,1.

Die weingeistige Lösung mit Silberlösung vermischt läfst *alles* Brom als Bromsilber fallen. Das Filtrat liefert nun reines Benzil, wenn man es von überschüssigem Silber mit

*) Diese Annalen CXXVI, 220.

Salzsäure befreit, dann mit Soda neutralisirt, eindampft, den Rückstand mit Weingeist auszieht und die weingeistige Lösung verdunstet. Diese Zersetzung ist auch schon von Zinin beobachtet.

Bei sechsstündigem Erhitzen auf 160° mit Wasser wird das zweifach-gebromte Toluylenoxyd vollständig in Bromwasserstoff und Benzil zerlegt.

Nach vierstündigem Behandeln der weingeistigen Lösung mit Salzsäure und Zink giebt das Filtrat mit Wasser einen Niederschlag, der aus weingeistiger Lösung Krystalle von Toluylenoxyd und Toluylenhydrat absetzt.

Die Ansicht Zinin's, das zweifach-gebromte Toluylenoxyd entspreche dem Chlorbenzil, $C_{14}H_{10}Cl_2O$, kann bei der Uebereinstimmung aller Reactionen deshalb wohl keinem Zweifel mehr unterliegen.

Dafs bei Behandlung des Toluylenoxyds mit Phosphorchlorid eine Verbindung $C_{14}H_{11}Cl$ entsteht, hat Zinin*) schon beobachtet. Ihre Eigenschaften — Bildung von Toluylen bei Einwirkung von Natriumamalgam, Bildung von Tolan beim Erhitzen mit Kalilauge — lassen sie als das Analogon des *gebromten Toluylens*, $C_{14}H_{11}Br$, erkennen. — Es war uns früher **) nicht geglückt, letzteres vollkommen rein zu erhalten, sondern immer gemengt mit Toluylen oder Tolan. Namentlich das Tolan entsteht jedesmal, sowohl bei der Destillation des Bromtoluylens, als auch beim Kochen desselben mit weingeistigem Kali, auch wenn diese Operation nur so lange im Wasserbade fortgesetzt wird, bis das Bromtoluylen kaum verschwunden ist. Wir haben das gebromte Toluylen jetzt durch Krystallisation reinigen können. Das unreine ölförmige gebromte Toluylen erstarrt in starker Winterkälte

*) Diese Annalen CXLIX, 376.

**) Daselbst CXLV, 340.

zu einer Krystallmasse, und aus der weingeistigen Lösung scheiden sich bei einer Temperatur unter 0° Anfangs Krystalle von Tolan, später von $C_{14}H_{11}Br$ ab, die durch mehrmaliges Lösen und Krystallisirenlassen vollkommen rein erhalten werden. Sie bilden durchsichtige Säulen, die bei 25° schmelzen und einmal geschmolzen erst in sehr niedriger Temperatur wieder fest werden.

0,259 Grm. lieferten 0,191 Bromsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{11}Br$	Gefunden
Br	31,0	31,4.

Das gebromte Toluylen verändert sich nicht beim Erhitzen auf 180° in trockenem Ammoniak. — Mit Anilin auf 180° erhitzt entsteht ein braunes, nicht krystallisirendes und in Säuren unlösliches Harz. — Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die weingeistige Lösung des gebromten Toluylens entsteht Toluylen. Dieselbe Verbindung tritt auch auf, wenn das trockene $C_{14}H_{11}Br$ mehrere Stunden mit Natriumamalgam zum schwachen Sieden erhitzt wird. Das nach dem Erkalten feste Product wurde mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der braune Rückstand mit Weingeist ausgekocht, welcher ein braunes Harz ungelöst liefs und beim Verdunsten Krystalle von Toluylen gab. Sie schmolzen bei 120° und

0,230 Grm. lieferten 0,786 Kohlensäure und 0,142 Wasser.

	Berechnet für die Formel $C_{14}H_{12}$		Gefunden
C	168	93,3	93,2
H	12	6,7	6,8
	180	100,0.	

Das braune Harz mufs eine wasserstoffärmere Verbindung gewesen sein, vielleicht von der Zusammensetzung des Tolans, $C_{14}H_{10}$; denn

$$2\,C_{14}H_{11}Br + Na_2 = 2\,NaBr + C_{14}H_{12} + C_{14}H_{10}.$$

Der mehreremal angestellte Versuch gab jedesmal dasselbe Resultat.

Acetyl-Toluylenoxyd, $C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2)$, wird aus dem gebromten Toluylen beim Erhitzen desselben auf 130 bis 140° mit essigsaurem Silber und Eisessig gewonnen. Nach 8 Stunden wurde vom Bromsilber abfiltrirt, die Essigsäure gröfstentheils abdestillirt und mit Wasser ein brauner Syrup gefällt, welcher sich aus weingeistiger Lösung eben so wieder abschied und keine Neigung zu krystallisiren zeigte. — Bei sehr langsamer Destillation, so dafs nur alle 5 Minuten ein Tropfen überging, blieb ein bedeutender Rückstand, und das gelbe ölige Destillat setzte nach einiger Zeit Toluylen in reichlicher Menge ab. — Auch bei der Destillation im Vacuum blieb in der Retorte ein harziger Rückstand; das gelbliche, bald krystallisirende Destillat bestand aus fast reinem Toluylenoxyd.

Mit Wasser zersetzt sich die Acetylverbindung nur sehr langsam und erst bei einer Temperatur über 200° nach der Gleichung

$$C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2) + H_2O = \underset{\text{Toluylenoxyd}}{C_{14}H_{12}O} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}$$

Beim Kochen mit weingeistigem Kali entsteht essigsaures Salz und Tolan :

$$C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2) + KHO = \underset{\text{Tolan}}{C_{14}H_{10}} + \underset{\text{Essigs. Kalium.}}{C_2H_3KO} + H_2O$$

Obgleich das Acetyl-Toluylenoxyd in eine zur Analyse geeignete Form nicht zu bringen war, glauben wir durch die Bildungsweise und diese beiden Zersetzungen den Beweis für die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2)$ geliefert zu haben.

Wir haben endlich noch versucht, aus dem Toluylenoxyd mittelst Säurechlorüren ätherartige Verbindungen darzustellen, ohne zu befriedigenden Resultaten gelangt zu sein. Mit Chlor-

benzoyl läfst sich das Toluylenoxyd 6 Stunden auf 170° erhitzen, ohne bemerkbare Veränderung zu erleiden. Wird es mehrere Stunden mit Chloracetyl auf 150° erhitzt, so bleibt nach dem Abdestilliren des Chloracetyls ein krystallinisch erstarrender Rückstand, der aus weingeistiger Lösung wieder Krystalle von Toluylenoxyd und nur als letzte Mutterlauge geringe Mengen einer dickflüssigen Verbindung liefert.

Für das Toluylenoxyd hat zuerst Grimaux 1867 eine rationelle Formel gegeben :

$$\left.\begin{array}{l} CH\,.\,C_6H_5 \\ | \\ CH\,.\,C_6H_5 \end{array}\right\}O.$$

Wir stellten in demselben Jahre*) eine ganz ähnliche auf :

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH \\ \qquad\quad\;\; |\cdot O \\ C_6H_5-CH \end{array}$$

ohne von der Grimaux' Kenntnifs zu haben. Später**) glaubten wir wegen Umwandlung des Toluylenoxyds in $C_{14}H_{11}Cl$ bei Behandlung mit Phosphorchlorid und Entstehung des Toluylenoxyds aus dieser Verbindung beim Erhitzen mit Wasser vielmehr eine den Alkoholen entsprechende Constitution für das Toluylenoxyd annehmen zu müssen :

$$\left.\begin{array}{r} C_{14}H_{11} \\ H \end{array}\right\}O \qquad\qquad \left.\begin{array}{r} C_{14}H_{11} \\ Cl \end{array}\right\}$$

Alkohol Chlorür.

Dagegen erklärte sich Grimaux***), der für möglich hielt, dafs mit PCl_5 zuerst $C_{14}H_{12}Cl_2$ gebildet werde, welches dann durch Abgabe von HCl in $C_{14}H_{11}Cl$ übergehe. Endlich hat auch noch Kekulé †) dem Toluylenoxyd dieselbe Formel

---

*) Diese Annalen CXLV, 331.

**) Berichte der deutschen chem. Ges. 1869, 134.

***) Ebendaselbst 1869, 281.

†) Ebendaselbst 1869, 611.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C-H \\ \quad\quad\;\; | \rangle O \\ C_6H_5 . C-H \end{array}$$

beigelegt.

Mit diesen Formeln stimmt die von Städeler*) angenommene

$$O\begin{cases} C(C_6H_5)_2 \\ | \\ CH_2 \end{cases}$$

in so weit überein, als sie den Sauerstoff in näherer Verbindung mit 2 At. C und nicht als Hydroxyl darin annimmt, weicht aber wesentlich in der Stellung der beiden Atome Phenyl ab, die hier an ein und dasselbe Kohlenstoffatom angelagert worden sind. Bei Berücksichtigung nur des Toluylenoxyds und seiner nächsten Derivate liegt kein Grund vor, dieser Formel den Vorzug vor den oben angeführten zu geben. Es scheint sogar natürlicher, je 1 At. Phenyl mit je 1 At. C des Methylrestes zu verbinden, wenn man bis auf die Bildung des Toluylens z. B. aus dem Benzylsulfür zurückgeht :

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{array}\right\}S = \begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \quad\quad\;\; \| \\ C_6H_5.CH \end{array} + H_2S$$

Benzylsulfür Toluylen.

Werden aber sämmtliche Glieder der Toluylengruppe in Betrachtung gezogen, so zwingt die Formel der Benzilsäure oder Diphenylglycolsäure, welche nach unserer heutigen Kenntnifs der Säure schwerlich anders als

$$\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2HO \\ | \\ COHO \end{array}$$

geschrieben werden kann, die Städeler'sche Ansicht zu adoptiren **).

---

*) Diese Annalen CLI, 45.

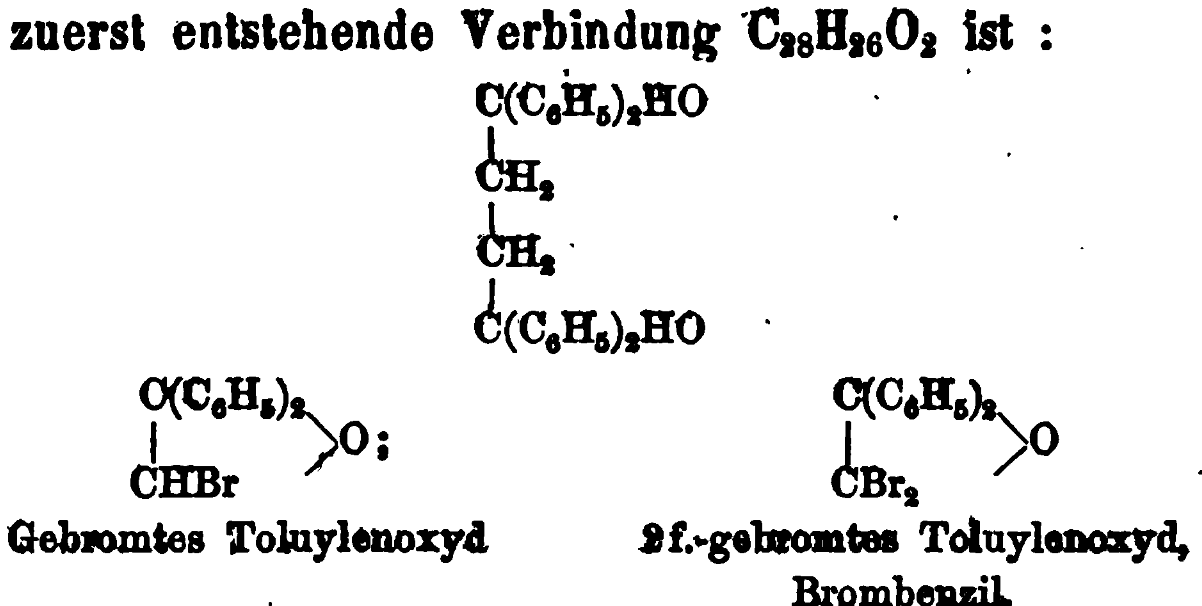
**) Diese rationelle Formel der Benzilsäure hat auch schon Oppenheim aufgestellt : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 281.

Die rationellen Formeln der in vorliegender Abhandlung beschriebenen Verbindungen werden demnach folgende Form erhalten :

$$\left.\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\right> O \;; \qquad \begin{array}{l} C(C_6H_5)_2HO \\ | \\ CH_3 \end{array} \;; \qquad \begin{array}{l} C(C_6H_5)_2(C_2H_3O)O \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Toluylenoxyd — Toluylenhydrat — Acetyl-Toluylenhydrat.

Die bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Toluylenoxyd zuerst entstehende Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$ ist :



Der genetische Zusammenhang zwischen Toluylenoxyd, Chlorbenzil und Benzil wird sogleich bei Vergleichung ihrer rationellen Formeln klar :

$$\left.\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\right> O \;; \qquad \left.\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2 \\ | \\ CCl_2 \end{array}\right> O \;; \qquad \left.\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2 \\ | \\ CO \end{array}\right> O$$

Toluylenoxyd — Chlorbenzil — Benzil.

Das dem Toluylenoxyd nahe stehende gebromte Toluylen und die daraus gewonnene Acetylverbindung erhalten die Formeln :

$$\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2 \\ \| \\ CHBr \end{array} \;; \qquad \left.\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2 \\ | \\ CH(C_2H_3O) \end{array}\right> O$$

Gebromtes Toluylen — Acetyl-Toluylenoxyd.

Die aus dem Toluylenoxyd bei Behandlung mit weingeistigem Kali neben Toluylenhydrat auftretende Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ kann vielleicht

$$\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2(C_2H_3O) \\ | \\ CH_2(C_2H_3O) \end{array}$$

sein, jedoch reichen die vorliegenden Versuche nicht hin zur Aufstellung einer rationellen Formel.

Mit dem Toluylenoxyd $C_{14}H_{12}O$ *isomere* Verbindungen entstehen aus den Modificationen des Toluylenalkohols *) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die eine bildet glasglänzende, bei 132° schmelzende Prismen, die andere ist ein farbloses Oel. Ausführlicheres hierüber werden wir in einer bald erscheinenden Abhandlung mittheilen und wollen hier nur noch bemerken, dafs das Desoxyanisoïn Rossel's **), aus dem Hydranisoïn und Isohydranisoïn durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, deshalb wahrscheinlich auch nicht dem Toluylenoxyd entspricht.

---

78) Ueber die Benzilsäure oder Diphenylglycolsäure;

von Dr. *A. Jena.*

Unsere Kenntnifs dieser Säure ist bis jetzt eine sehr beschränkte gewesen. Obgleich sie schon 1838 von Liebig ***) entdeckt wurde, sind später nur von Zinin †) und Cahours ††) einige Versuche mit derselben angestellt, welche

---

*) Schon auf der Naturforscherversammlung zu Innsbruck hat Einer von uns mitgetheilt, dafs wenigstens zwei Modificationen des Toluylenalkohols existiren; diese Notiz ist auch in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 610 veröffentlicht.

**) Diese Annalen CLI, 40.

***) Daselbst XXV, 25.

†) Daselbst XXXI, 329.

††) Daselbst LXX, 46.

uns mit den äufseren Eigenschaften, einigen Salzen und dem Chlorür bekannt gemacht haben. Wahrscheinlich hat die Kostbarkeit dieser Säure und die Schwierigkeit ihrer Darstellung die Chemiker verhindert, sich eingehender mit ihr zu beschäftigen.

Ich habe nur einen Körper gefunden, aus welchem sich die Benzilsäure gewinnen läfst, nämlich das Benzil, aus dem sie beim Erhitzen mit Wasser oder weingeistigem Kali entsteht. Dagegen sind alle Versuche, aus dem Benzoïn mit weingeistigem Kali diese Säure zu erhalten, ohne Erfolg gewesen; wenigstens traten nur so geringe Mengen auf, dafs sie vermuthlich auf eine Verunreinigung des Benzoïns mit Spuren Benzil zurückzuführen sind; diese Beobachtung steht in directem Widerspruch mit den Angaben aller Lehrbücher und soll deshalb ausführlicher an einem anderen Orte behandelt werden.

Das Benzil verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200° sehr langsam in Benzilsäure :

$$\underset{\text{Benzil}}{C_{14}H_{10}O_2} + H_2O = \underset{\text{Benzilsäure.}}{C_{14}H_{12}O_3}$$

Nach 6 Stunden war von 1 Grm. Benzil noch etwa $^3/_4$ unverändert geblieben, das Uebrige in sehr reine Benzilsäure übergeführt. Die Methode ist daher nicht geeignet zur Darstellung gröfserer Mengen Benzilsäure; man mufs dazu, wie schon Liebig und Zinin thaten, weingeistiges Kali anwenden. Aber auch dabei ist grofse Vorsicht nöthig, wenn sich der Benzilsäure nicht grofse Mengen Benzoësäure beimengen sollen.

Kleine Mengen Benzil (1 Grm.) verwandeln sich fast vollständig in Benzilsäure beim Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren mit wenig Kalihydrat ($^1/_4$ des Benzils)

und Weingeist, wie Limpricht und Schwanert*) schon nachgewiesen haben. Auch bei Anwendung gröfserer Quantitäten Benzil und Ausführung der Operation in einer Digerirflasche nähert sich die Ausbeute der berechneten oft sehr, wenn ein Ueberschufs an Kali vermieden wird. Das Benzil löst sich im weingeistigen Kali mit intensiv violetter Farbe; es tritt darauf die Reaction zuweilen von selbst unter Wärmeentwickelung ein, die sich bis zum Sieden des Weingeistes steigern kann, zuweilen aber erst nach dem Erwärmen mit einer Gasflamme. Nach Beendigung derselben wird so lange erhitzt, bis die Farbe hellgelb geworden ist, Wasser zugefügt und mit Salzsäure gefällt. Ist die Benzilsäure nur mit geringen Mengen Benzoësäure verunreinigt, so genügt ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zur vollständigen Reinigung. Bei Anwesenheit von mehr Benzoësäure digerirt man zweckmäfsig den Niederschlag mit einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge Sodalösung, welche vorzugsweise die Benzilsäure löst, die dann wieder aus dem Filtrat mit Salzsäure gefällt und aus heifsem Wasser umkrystallisirt wird.

Je mehr Kali im Verhältnifs zum Benzil genommen wird, desto mehr Benzoësäure bildet sich, die zuweilen die Benzilsäure vollständig verdrängt. Beim Lösen der Masse in Wasser bleibt dann ein harziger Körper zurück und beim Fällen des Filtrats mit Salzsäure scheidet sich noch mehr desselben neben Benzoësäure und Benzilsäure aus, die man dem Niederschlage mit kalter Sodalösung entzieht. Durch wiederholtes Lösen des Harzes in Weingeist und Verdunsten der Lösung gewinnt man kleine wasserhelle monoklinometrische Tafeln.

0,384 Grm. lieferten 1,1075 Kohlensäure und 0,2035 Wasser.

---

*) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1869, 134.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}O_2$		Gefunden
C	168	79,3	78,7
H	12	5,6	5,8
O	32	15,1	—
	212	100,0	

Sie besitzen also gleiche Zusammensetzung mit dem Benzoïn, aber ganz andere Eigenschaften. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 200°; in kaltem Weingeist sind sie sehr schwer und auch in heifsem nicht leicht löslich, und mit Salpetersäure liefern sie kein Benzil.

Diese Verbindung hatte ich in einer vorläufigen Notiz *) Tolanalkohol genannt und vermuthete, da sie immer neben Benzoësäure gefunden wurde, dafs die Zersetzung des Benzils in diesem Falle nach der Gleichung erfolge

$$\underset{\text{Benzil}}{2\,C_{14}H_{10}O_2} + 2\,H_2O = \underset{\text{Tolanalkohol}}{C_{14}H_{12}O_2} + \underset{\text{Benzoësäure.}}{2\,C_7H_6O_2}$$

In neuerer Zeit habe ich jedoch das Auftreten derselben Verbindung auch beim Erhitzen der Benzilsäure für sich beobachtet, wodurch die Wahrscheinlichkeit obiger Gleichung sehr vermindert wird, und mufs mir vorbehalten, in einer späteren Abhandlung Aufklärung über diesen sogenannten Tolanalkohol zu geben.

Die Benzilsäure bildet kleine monoklinometrische Nadeln, die weifs und atlasglänzend sind, bei 110° aber schon röthlich werden und bei 150° schmelzen; in höherer Temperatur tritt tief rothe Färbung ein. Dieselbe Färbung zeigt sich beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure; Zusatz von Wasser macht sie wieder verschwinden. In Alkohol, Aether und heifsem Wasser ist sie leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Sie besitzt einen bitteren Geschmack.

0,231 Grm. lieferten 0,6252 Kohlensäure und 0,1169 Wasser.

---

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1869, 384.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}O_3$		Gefunden
C	168	73,7	73,7
H	12	5,3	5,6
O	48	21,0	—
	228	100,0.	

Die Angabe früherer Beobachter, dafs der Schmelzpunkt der Benzilsäure bei 120° liegen solle, hat in allen Lehrbüchern Aufnahme gefunden. Dieses ist aber der Schmelzpunkt der Benzoësäure, die — wie ich schon angeführt habe — in der Regel und häufig in sehr bedeutender Menge neben der Benzilsäure sich bildet und mit Spuren dieser verunreinigt die characteristische rothe Färbung beim Erhitzen und mit concentrirter Schwefelsäure giebt. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dafs in den meisten Fällen ein solches Präparat für Benzilsäure gehalten worden ist.

Benzilsaures Baryum, $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ba, 6H_2O$. — Es wurde durch Lösen der Benzilsäure in Barytwasser und Verdunsten der mit Thierkohle entfärbten Lösung in leicht löslichen weifsen Krystallkrusten gewonnen.

0,6535 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 150° 0,0975 Wasser.

0,556 Grm. bei 150° getrocknet lieferten 0,2194 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet nach der Formel	Gefunden
	$(C_{14}H_{11}O_3)_2Ba, 6H_2O$:	
$6H_2O$	15,4	15,0
	$(C_{14}H_{11}O_3)_2Ba$:	
Ba	23,1	23,1.

Benzilsaures Silber ist ein leicht zersetzbares Salz. Der Niederschlag, welchen Höllenstein in einer neutralisirten Benzilsäurelösung hervorbringt, ist weifs, färbt sich aber bei längerem Stehen und schneller beim Erwärmen mit der Flüssigkeit dunkel. Beim Erhitzen des trockenen Salzes und

auch schon bei längerem Kochen desselben mit Wasser entsteht Benzophenon.

Der *Benzilsäureäther* fällt als ein gelbes, nach Pfeffermünze riechendes Oel, wenn die mit Chlorwasserstoff gesättigte weingeistige Lösung der Benzilsäure mit Wasser vermischt wird. Er krystallisirt nicht und zersetzt sich bei der Destillation.

Bei mehrstündigem Erhitzen der Benzilsäure auf 180° im Oelbade entsteht eine tiefrothe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarrt. In Weingeist ist sie leicht löslich und beim Verdunsten der weingeistigen Lösung scheiden sich mehrere krystallisirte Verbindungen ab, von welchen ich nur Dibenzilsäure $C_{28}H_{22}O_5$, sogenannten Tolanalkohol $C_{14}H_{12}O_2$ und Benzophenon $C_{13}H_{10}O$ anführen will. Ich habe die hier vor sich gehende complicirte Reaction noch nicht vollständig aufklären können und werde diesen Theil der Untersuchung erst später liefern.

Eine ähnliche Zersetzung scheint die Benzilsäure beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° zu erleiden; es entsteht ein rothes Oel, in welchem Dibenzilsäure nachgewiesen wurde.

Bei der Destillation der Benzilsäure geht ein rothbraunes empyreumatisch riechendes Oel über, das mit Wasserdämpfen überdestillirt werden kann, für sich erhitzt aber bei einer Temperatur von 270 bis 280° verkohlt.

Die Benzilsäure verändert sich nicht bei dreistündigem Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 150°.

Das *benzilsaure Baryum* zerlegt sich bei der Destillation mit $^1/_{10}$ Natronkalk in kohlensaures Salz und *Benzhydrol*:

$$\underset{\text{Benzilsäure}}{C_{14}H_{12}O_3} = CO_2 + \underset{\text{Benzhydrol.}}{C_{13}H_{12}O}$$

Das Destillat war ein gelbes Oel, das in sehr niedriger Temperatur krystallinisch erstarrte. Der Siedepunkt wurde

bei 295° beobachtet; Linnemann*) giebt den des Benzhydrols zu 297° an. Die bei Winterkälte abgeprefsten Krystalle schmolzen bei 60°; Linnemann giebt in der citirten Abhandlung S. 8 den Schmelzpunkt 67°,5 bis 68°, dagegen S. 28 den Schmelzpunkt 57°,5 bis 58° an. Die einmal geschmolzenen Krystalle wurden erst nach sehr langem Stehen in der Kälte wieder fest.

0,3675 Grm. lieferten 1,154 Kohlensäure und 0,208 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{13}H_{12}O$		Gefunden
C	156	84,8	85,6
H	12	6,5	6,3
O	16	8,7	—
	184	100,0.	

Diese Analyse, welche leider nur mit der flüssigen Substanz, nicht mit Krystallen ausgeführt werden konnte, läfst auf eine Beimengung von Benzophenon schliefsen, das durch den oxydirenden Einflufs des Natronkalks aus dem Benzhydrol entstanden ist. Eine Reinigung durch Destillation oder Krystallisation liefs sich mit der kleinen mir zu Gebote stehenden Menge nicht ausführen; ich versuchte deshalb, um noch einen Anhaltspunkt für das Vorhandensein des Benzhydrols zu haben, nach Linnemann's Vorschrift den Bernsteinsäureäther desselben darzustellen, und erhielt auch die von Jenem beschriebenen kleinen Schüppchen, welche bei 137 bis 138° schmolzen (Linnemann giebt den Schmelzpunkt 141° an). — Das Auftreten des Benzhydrols bei Destillation des benzilsauren Baryums ist hiermit bewiesen.

Oxydirende Substanzen, z. B. Chromsäure, verwandeln die Benzilsäure in Kohlensäure, Wasser und *Benzophenon* :

$$\underset{\text{Benzilsäure}}{C_{14}H_{12}O_3} + O = \underset{\text{Benzophenon.}}{C_{13}H_{10}O} + CO_2 + H_2O$$

*) Diese Annalen CXXXIII, 8.

Auch benzilsaures Silber liefert bei trockener Destillation diese Verbindung. — Benzilsäure (1 Thl.) wird mit chromsaurem Kalium (2 Thl.), Schwefelsäure (3 Thl.) und Wasser (3 Thl.) mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt, der Rückstand nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt und das beim Verdampfen des Aethers bleibende Benzophenon durch Destillation gereinigt. Es ist wegen des heftigen Stofsens nicht rathsam, das Benzophenon nach vollendeter Oxydation mit Wasserdämpfen abzudestilliren.

Das Benzophenon siedete bei 304° (Linnemann [a. a. O.] giebt 295°, Chancel [diese Annalen LXXII, 279] 315° als Siedepunkt an), war vollkommen farblos und erstarrte in der Winterkälte. Die Krystalle schmolzen bei 44°.

1. 0,293 Grm. lieferten 0,9208 Kohlensäure und 0,1517 Wasser.
2. 0,244 Grm. lieferten 0,7662 Kohlensäure und 0,1236 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{13}O$		Gefunden 1.	2.
C	168	85,7	85,7	85,6
H	13	5,4	5,7	5,6
O	16	8,9	—	—
	197	100,0.		

Die Benzilsäure erleidet bei Behandlung mit Zink und Salzsäure oder mit Natriumamalgam keine Veränderung. Jedoch bei vierstündigem Erhitzen auf 150° mit Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) wird sie durch Abgabe von 1 At. O verwandelt in *Diphenylessigsäure*, $C_{14}H_{12}O_2$. — Erhitzt man viel länger oder auf eine höhere Temperatur, so wird ein nicht näher untersuchtes Oel gebildet. — Der Inhalt der Röhren wird mit Wasser vermischt, das Ungelöste in Soda aufgenommen, aus dieser Lösung mit Salzsäure wieder gefällt und der Niederschlag aus heifsem Wasser umkrystallisirt.

Aus heifsem Wasser krystallisirt die Diphenylessigsäure in Nadeln, welche Aehnlichkeit mit der Benzilsäure haben, aus Weingeist können lange flache Blätter gewonnen werden;

in kaltem Wasser ist sie schwer, in heifsem Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Sie schmilzt bei 146°, giebt bei stärkerem Erhitzen ein geringes Sublimat und färbt sich dabei nicht roth. Auch mit concentrirter Schwefelsäure tritt keine rothe, sondern beim Erwärmen eine grünlich-gelbe Färbung ein.

1. 0,1818 Grm. lieferten 0,5255 Kohlensäure und 0,0965 Wasser.
2. 0,1791 Grm. lieferten 0,5186 Kohlensäure und 0,0921 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}O_2$		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	168	79,3	78,8	78,9
H	12	5,6	5,8	5,7
O	32	15,1	—	—
	212	100,0.		

Diphenylessigsaures Baryum, $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba, 2H_2O$. — In Wasser leicht lösliche, zu Büscheln vereinigte atlasglänzende Nadeln, die erst über 300° schmelzen.

0,471 Grm., lufttrocken, lieferten bei 200° 0,0300 Wasser.

0,438 Grm., bei 200° getrocknet, lieferten 0,1842 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet nach der Formel	Gefunden
	$(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba, 2H_2O$:	
$2H_2O$	6,2	6,3
	$(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba$:	
Ba	24,5	24,6.

Diphenylessigsaures Silber, $C_{14}H_{11}AgO_2, 2H_2O$. — Weifser, aus feinen kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, den salpetersaures Silber in einer neutralen Lösung der Diphenylessigsäure hervorbringt. Am Lichte schwärzt er sich.

0,724 Grm. lieferten bei 100° 0,0726 Wasser.

0,698 Grm. lieferten 0,2813 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{11}AgO_2, 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	10,1	10,0
Ag	30,4	30,3.

Diphenylsumpfgas, $C_{13}H_{12}$. — Das Baryumsalz der Diphenylessigsäure liefert bei der Destillation mit wenig Natronkalk ein Oel, das in sehr niedriger Temperatur krystallisirte. Es wurde in Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, verdunstet und der Rückstand in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht.

Klinorhombische Prismen, äufserst angenehm nach Orangen riechend, bei 26°,4 schmelzend, in Aether und Weingeist leicht löslich. Die ätherische Lösung giebt mit Brom nach einiger Zeit einen Niederschlag.

0,2805 Grm. lieferten 0,7043 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{13}H_{12}$		Gefunden
C	156	92,8	92,1
H	12	7,2	7,4
	168	100,0.	

Die Diphenylessigsäure wird sehr schwierig von Chromsäure angegriffen. Nach 12 stündiger Einwirkung von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure im Wasserbade war der gröfste Theil der Säure unverändert geblieben, dabei aber ein Harz entstanden, das sich schwer reinigen, namentlich von Chromoxyd trennen liefs. Durch sehr oft wiederholtes Lösen und Krystallisirenlassen wurden Krystalle von Benzophenon (Schmelzpunkt 45°) gewonnen, das sich nach der Gleichung

$$C_{14}H_{12}O_2 + O_2 = C_{13}H_{10}O + CO_2 + H_2O$$

Diphenylessigsäure — Benzophenon

gebildet hat.

Die Umwandlung des Benzils in Benzilsäure durch Aufnahme von Wasser, wenn es mit Wasser oder mit weingeistigem Kali erhitzt wird, spricht sehr zu Gunsten der Ansicht, dafs es das Anhydrid der Benzilsäure ist. Ich versuchte jetzt auch aus der Benzilsäure das Benzil durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid darzustellen. — Beim

Mischen der trockenen Säure in kleinen Portionen mit dem Phosphorsäureanhydrid, welches sich in einem weiten Probirrohr befand, färbte sich die Masse unter starker Wärmeentwickelung violett, und bildete, als zuletzt noch gelinde erwärmt worden war, nach dem Erkalten eine harte Masse. Diese wurde mit Wasser behandelt, der in Wasser unlösliche Rückstand in Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle digerirt, filtrirt und verdunstet. Es schieden sich zuerst Krystalle der Dibenzilsäure, $C_{28}H_{22}O_5$, ab und zuletzt blieb ein dickflüssiges, auch nach Monaten nicht krystallisirendes Oel. Diese Eigenschaft nicht zu krystallisiren scheint mir noch kein Beweis, dafs der Rückstand nicht Benzil sei; denn ich habe bei diesem Körper zu oft beobachtet, dafs er in nicht ganz reinem Zustande genau dasselbe Verhalten zeigt und sich dann als dickes Oel statt in Krystallen aus seiner Lösung abscheidet. Zwei Versuche machen mir wenigstens das Vorhandensein von Benzil in diesem Oel sehr wahrscheinlich. Es wurde aus demselben durch Erhitzen mit Wasser auf 200° und durch Kochen mit weingeistigem Kali reine Benzilsäure dargestellt.

Noch einige Versuche, die ich mit dem Benzil angestellt habe, mögen hier kurz erwähnt werden.

Das mit Natronkalk gemengte Benzil giebt beim Erhitzen ein aus Benzol und Benzophenon bestehendes Destillat; das Benzophenon wurde vollkommen gereinigt und in Krystalle übergeführt.

Wird das Benzil mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt, so verwandelt es sich in Benzoïn und Toluylenoxyd. Beide Verbindungen wurden in so reinem Zustande gewonnen, dafs ihre Identität durch Schmelzpunkt und Elementaranalyse festgestellt werden konnte. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen diese Metamorphose:

$$C_{14}H_{10}O_2 + 2KHS = C_{14}H_{12}O_2 + K_2S_2$$
Benzil — Benzoïn;

$$C_{14}H_{12}O_2 + 2KHS = C_{14}H_{12}O + K_2S_2 + H_2O$$
Benzoïn — Toluylenoxyd.

Schon mehrere Chemiker haben versucht, eine rationelle Formel für die Benzilsäure aufzustellen. Die von Grimaux*) gegebene

$$O\left\langle\begin{array}{l}CC_6H_5,\ OH\\ |\\ CC_6H_5,\ OH\end{array}\right.$$

der sich die von Kekulé**)

$$\begin{array}{l}C_6H_5.C-OH\\ \quad\ \ |\ \rangle\ O\\ C_6H_5.C-OH\end{array}$$

anschliefst, läfst ihre nahe Beziehung zur Glycolsäure nicht erkennen. Lagert man dagegen die beiden Atome Phenyl an ein und dasselbe Kohlenstoffatom, wie Oppenheim***) und Städeler†) vorgeschlagen haben:

$$\begin{array}{l}C(C_6H_5)_2.OH\\ |\\ CO,\ OH\end{array}$$

und wie auch die nicht ganz glücklich gewählte Formel von Limpricht und Schwanert††) ausdrücken soll:

$$(C_6H_5)_2\left\{\begin{array}{l}COHO\\ COH,\end{array}\right.$$

so wird damit der Ansicht, die Benzilsäure als Diphenylglycolsäure zu betrachten, ein nicht mifszuverstehender Ausdruck gegeben. Die Benzilsäure und die ihr nahestehenden Verbindungen bekommen dann die folgenden Formeln:

---

*) Dictionnaire de chimie par Wurtz I, 552.

**) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1869, 611.

***) Daselbst 1869, 281.

†) Diese Annalen CLI, 45.

††) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1869, 135.

$C(C_6H_5)_2HO$ | $COHO$ Benzilsäure, Diphenylglycolsäure	$C(C_6H_5)_2 > O$ | CO Benzil, Anhydrid der Benzilsäure
$C(C_6H_5)_2H$ | $COHO$ Diphenylessigsäure.	$C(C_6H_5)_2H_2$ Diphenylsumpfgas.

---

79) Ueber das Benzoïn;

von *A. Jena* und *H. Limpricht.*

Mit der Untersuchung verschiedener Glieder der Toluylengruppe beschäftigt, konnten wir es nicht umgehen, mehrere von anderen Chemikern gemachte Angaben über das Benzoïn einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Unsere Resultate, die nur zum Theil mit jenen Angaben übereinstimmen, theilen wir im Folgenden mit.

Hinsichtlich des Schmelzpunktes schon weichen unsere Beobachtungen ab. Derselbe liegt nicht bei 120°, wie zuerst Liebig und Wöhler und später alle Chemiker angeben, sondern bei 137°. Wir haben zur Feststellung dieser Thatsache zu verschiedenen Zeiten von uns selbst aus Bittermandelöl mit Cyankalium, ferner aus Toluylenalkohol mit Salpetersäure dargestelltes und endlich von Trommsdorf in Erfurt und Marquardt in Bonn bezogenes Benzoïn, nachdem wir uns nach mehrmaligem Umkrystallisiren durch die Elementaranalyse von seiner Reinheit überzeugt hatten, geprüft, und immer den Schmelzpunkt 137° beobachtet.

Das Benzoïn geht bei der Destillation fast unverändert über, nur zuletzt tritt Bittermandelöl in geringer Menge auf;

das destillirte und darauf aus Weingeist umkrystallisirte Benzoïn besitzt wieder den Schmelzpunkt 137°.

Das Benzoïn zerlegt sich wie das Bittermandelöl in Benzol und Kohlenoxyd, wenn es durch eine mit Bimsstein gefüllte rothglühende Röhre geleitet wird. Auch bei der Destillation mit Natronkalk tritt Benzol auf.

Bei der Destillation mit Zinkstaub wird dem Benzoïn der Sauerstoff theilweise oder vollständig entzogen, unter Bildung von Toluylenoxyd, Toluylen und einem dritten, mit dem Toluylen isomeren oder polymeren ölförmigen Körper. — In das hintere Ende eines Verbrennungsrohres wurde ein Gemisch von Zinkstaub und Benzoïn, in das vordere Ende Zinkstaub gebracht, und nach Anfügung einer tubulirten Vorlage im Verbrennungsofen, von vorne nach hinten fortschreitend, zum schwachen Rothglühen erhitzt. Das krystallinisch erstarrende Destillat wurde durch Umkrystallisiren aus Weingeist und durch fractionirte Destillation zerlegt :

1. *Toluylen*, $C_{14}H_{12}$. — Die zuerst aus der weingeistigen Lösung sich abscheidenden Krystalle besafsen das characteristische Aussehen des Toluylens, schmolzen bei 120° und gaben in ätherischer Lösung mit Brom sogleich den Niederschlag von Bromtoluylen, der bei 230° schmolz.

2. *Toluylenoxyd*, $C_{14}H_{12}O$. — Die später aus der weingeistigen Lösung sich absetzenden Krystalle waren ein Gemenge von Toluylen und dem leichter löslichen Toluylenoxyd, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren getrennt werden mufsten. Das gereinigte Toluylenoxyd bestand aus Tafeln, die bei 54° schmolzen.

0,3405 Grm. lieferten 1,0715 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}O$		Gefunden
C	168	85,6	85,8
H	12	6,1	6,1
O	16	8,3	—
	196	100,0.	

3. *Oelförmige Verbindung*, $C_{14}H_{12}$. — Nachdem die weingeistige Lösung nur noch nach langem Stehen wenige Krystalle lieferte, wurde der Weingeist vollständig verdunstet und der Rückstand destillirt. Dabei ging zuerst ein flüssig bleibendes, später ein krystallinisch erstarrendes Oel über. Letzteres bestand wesentlich aus Toluylenoxyd, ersteres — das nach sehr oft wiederholter Destillation bei circa 260° siedete — wurde nach 12 stündigem Stehen über Natrium und nochmaliger Destillation analysirt.

0,239 Grm. lieferten 0,809 Kohlensäure und 0,156 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}$		Gefunden
C	168	93,3	92,3
H	12	6,7	7,2
	180	100,0	99,5.

Dafs diese Verbindung gleiche Zusammensetzung mit dem Toluylen hat, unterliegt wohl keinem Zweifel; die bei der Analyse gefundene Abweichung ist durch eine geringe Beimengung von Toluylenoxyd zu erklären, dessen vollständige Abscheidung nicht erreicht werden konnte. — Das bei einer anderen Darstellung gewonnene Oel lieferte 91,1 pC. C und 6,9 pC. H; nimmt man den Verlust von 2 pC. als Sauerstoff an und bringt die diesem entsprechende Menge Toluylenoxyd in Abzug, so berechnet sich für den Rest die procentische Zusammensetzung C = 93,0; H = 7,0, welche wieder zur Formel $C_{14}H_{12}$ führt. — Die Menge des Oels reichte nur hin, einige Versuche mit Brom anzustellen. Auf die ätherische Lösung scheint das Brom ohne Einwirkung zu sein. Das Oel selbst mit Brom übergossen entwickelt Bromwasserstoff und das Product scheidet aus weingeistiger Lösung verschiedene krystallinische und amorphe Verbindungen ab, deren vollständige Trennung nicht bewerkstelligt werden konnte.

Die Vertretbarkeit von 1 Atom H im Benzoïn durch Säureradicale hat schon Zinin*) nachgewiesen. Wir haben genau nach den Angaben dieses Chemikers das *Acetyl-Benzoïn*,

$$\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2(C_2H_3O)O \\ | \\ COH \end{array}$$

, dargestellt. Es bildet gut ausgebildete monoklinometrische Krystalle, die bei 75° schmelzen. Die kalte weingeistige Lösung mit Natriumamalgam mehrere Tage in Berührung lieferte bei 132° schmelzende orthorhombische Tafeln des Toluylenalkohols. — Beim Kochen mit weingeistigem Kali trat vollständige Zersetzung ein. Als nach Zusatz von Wasser der Weingeist im Wasserbade verdunstet wurde, schied sich *sogenannter Tolanalkohol* **), $C_{14}H_{12}O_2$, ab, der nach dem Umkrystallisiren die characteristische Krystallform zeigte und bei 200° schmolz. Die abfiltrirte wässerige Lösung liefs auf Zusatz von Salzsäure *Benzoësäure* und *Benzilsäure* fallen und lieferte bei der Destillation *Essigsäure*. Die Bildung der Essigsäure und des sogenannten Tolanalkohols kann nach der Gleichung

$$C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2 + H_2O = C_{14}H_{12}O_2 + C_2H_4O_2$$

erfolgen; Benzoësäure und Benzilsäure entstehen vielleicht bei weitergehender Einwirkung des weingeistigen Kali's auf den sogenannten Tolanalkohol, dessen Zersetzungen noch nicht studirt sind.

Ein *Succinyl-Benzoïn* durch Erhitzen des Benzoïns mit Succinylchlorür darzustellen, gelang nicht. Die gebildete syrupdicke Masse lieferte aus weingeistiger Lösung zuerst Krystalle von Benzoïn und hinterliefs eine ölige Mutterlauge, welche wesentlich Bernsteinsäureäther zu sein schien. Die Angabe Zinin's, dafs die Chlorüre der zweibasischen Säuren ähnlich wie die der einbasischen auf das Benzoïn einwirken sollen, können wir demnach nicht bestätigen.

---

*) Diese Annalen CIV, 116.

**) Vgl. die vorstehende Abhandlung.

Ueber die Zersetzung des Benzoïns beim Erhitzen mit weingeistigem Kali liegt schon eine Untersuchung von Zinin*) vor. Er erhitzte 30 Grm. Benzoïn mit 10 Grm. Aetzkali gelöst in 60 bis 65 Grm. Weingeist von 93 pC. 15 Stunden auf 120 bis 130° oder 5 Stunden auf 160 bis 170°, und erhielt als Hauptproducte Hydrobenzoïn (Toluylenalkohol), Benzilsäure gemengt mit Benzoësäure, und nadelförmige Krystalle, die nicht genauer untersucht wurden; aufserdem eine ölige Substanz, vielleicht Benzylalkohol. Druck wurde beim Oeffnen des Rohres nicht wahrgenommen.

Die Zersetzung des Benzoïns mit weingeistigem Kali verläuft jedoch nicht so einfach, wie man aus diesem Versuch folgern könnte; sie ist im Gegentheil äufserst complicirt. Man erhält verschiedene Producte, je nachdem man kürzere oder längere Zeit, mehr oder weniger hoch und mit einer schwächeren oder concentrirteren Kalilauge erhitzt. Um diese Metamorphose ganz klar darzulegen, ist eine viel gründlichere und mehr Zeit, als wir jetzt darauf verwenden konnten, in Anspruch nehmende Untersuchung erforderlich.

Ein Factum glauben wir schon mit Sicherheit angeben zu können, dafs Benzilsäure nicht oder in zu geringer Menge auftritt, um sie als wesentliches Zersetzungsproduct ansprechen zu können. Dem Benzoïn ist sehr oft etwas Benzil beigemengt, das zugleich mit dem Benzoïn bei Behandlung des Bittermandelöls mit Cyankalium sich bildet. Reinigt man gröfsere Mengen Benzoïn durch Umkrystallisiren aus Weingeist, so gewinnt man aus der letzten Mutterlauge grofse gelbe Säulen des Benzils. Die gelbe Farbe, welche das nicht ganz vollständig gereinigte Benzoïn besitzt, und ebenfalls die Spuren Benzilsäure, die daraus mit weingeistigem Kali erhalten werden, sind aller Wahrscheinlichkeit nach auf

*) Journ. für pract. Chemie XCVIII, 495.

Rechnung dieser Verunreinigung zu setzen. Der überall bei 120° angegebene Schmelzpunkt der Benzilsäure legt die Vermuthung nahe, dafs oft mit wenig Benzilsäure verunreinigte Benzoësäure dafür gehalten wurde. Die reine Benzilsäure schmilzt bei 150°; enthält aber die bei 120° schmelzende Benzoësäure nur eine Spur Benzilsäure, so giebt sie beim Erhitzen und beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure die für letztere Säure characteristische rothe Färbung. — Es mag hier endlich auch noch bemerkt werden, dafs bei der Beschreibung der Darstellung der Benzilsäure in der Regel das Benzil als Ausgangspunkt angegeben wird, z. B. Gerhardt's Traité III, 285; Dictionnaire de chimie par Wurtz I, 552. Nach Liebig (Gmelin's Handbuch VI, 142) ist zur Darstellung der Benzilsäure das Benzil besser geeignet als das Benzoïn.

Unsere in dieser Richtung mit dem Benzoïn angestellten Versuche ergaben Folgendes.

1. Benzoïn wurde in einer Digerirflasche mit weingeistigem Kali 3 Stunden auf dem Wasserbade unter Ersetzung des verdampfenden Weingeistes erhitzt. Auf Zusatz von Wasser entstand eine Trübung, auf Zusatz von Salzsäure sogleich ein harziger Niederschlag und nach einigem Stehen schieden sich noch Krystalle aus der Flüssigkeit ab. Das Harz löste sich nicht in kalter verdünnter Sodalösung, dagegen die Krystalle, die dann wieder mit Salzsäure abgeschieden sich als Benzoësäure mit *Spuren* Benzilsäure verunreinigt herausstellten. — Das von der Benzoësäure befreite Harz löste sich sehr leicht in heifsem Weingeist und gab zuerst kleine weifse, zu warzenförmigen Krusten vereinigte Krystalle, zuletzt eine weiche, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Masse.

Die warzenförmigen Krystalle schmolzen bei 157°.

0,259 Grm. lieferten 0,782 Kohlensäure und 0,1305 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{22}O_3$		Gefunden
C	336	82,7	82,3
H	22	5,4	5,6
O	48	11,9	—
	406	100,0.	

Diese Krystalle haben sich gebildet durch Abgabe von H_2O aus 2 Mol. Benzoïn :

$$\underset{\text{2 Mol. Benzoïn.}}{C_{28}H_{24}O_4} - H_2O = C_{28}H_{22}O_3 .$$

Die aus der Mutterlauge dieser Krystalle gewonnene weiche Masse erstarrte beim Stehen über Schwefelsäure oder nach längerem Erwärmen auf 50° krystallinisch, entwickelte bei 70° schon Dämpfe und schien bei 61° zu schmelzen. Der Schmelzpunkt war sehr schwierig zu bestimmen, weil ein allmäliges Erweichen eintrat. Sie war nicht in Wasser, in jedem Verhältnifs in Weingeist und Aether löslich und die weingeistige Lösung reagirte sauer. Von concentrirter Schwefelsäure wurde sie nicht roth, sondern dunkelgelb gefärbt. In heifser Kalilauge löste sie sich und wurde daraus durch Salzsäure wieder gefällt. Die weingeistige Lösung gab mit Silberlösung und Bleizucker nach Zusatz von wenig Ammoniak einen Niederschlag, mit essigsaurem Baryum und Ammoniak keinen Niederschlag.

0,382 Grm. lieferten 1,0725 Kohlensäure und 0,2027 Wasser, entsprechend 76,6 pC. Kohlenstoff und 5,8 pC. Wasserstoff.

Diese Zusammensetzung führt zur nicht annehmbaren Formel $C_{28}H_{24}O_5$ (C = 76,4; H = 5,4).

Wir legen auf diese Analyse wenig Werth, weil die Eigenschaften der Verbindung eine vollständige Reinigung sehr erschweren, und müssen einer späteren Untersuchung die Ausfüllung dieser Lücke überlassen.

2. Im zugeschmolzenen Rohr wurde Benzoïn mit wenig weingeistigem Kali während 12 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich kein Druck und der schwach gelblich gefärbte Inhalt gab nach dem Verdunsten des Weingeistes mit Wasser einen Niederschlag, nach dessen Entfernung Salzsäure *Benzoësäure* (mit Spuren *Benzilsäure*) und sehr wenig eines in Soda unlöslichen Harzes fällte, welches identisch mit dem in Versuch 1. beschriebenen zu sein schien. — Der auf Zusatz von Wasser entstandene Niederschlag bestand aus Toluylenalkohol und mehreren unten näher zu beschreibenden Verbindungen.

3. Im zugeschmolzenen Rohr wurden 2 Thl. Benzoïn mit 1 Thl. Natrium in dem 20fachen Weingeist gelöst 20 Stunden auf 100° erhitzt. Auch hier zeigte sich beim Oeffnen kein Druck. Nach Verdampfen des Weingeistes brachte Wasser einen Niederschlag von Toluylenalkohol, Aethylbenzoïn u. s. w. hervor (siehe unten), und aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällte Salzsäure Aethylbenzilsäure ($C_{16}H_{16}O_3$), der weder Benzoësäure noch Benzilsäure beigemengt war.

4. Dasselbe Resultat wie in Versuch 3. wurde in kürzerer Zeit, in 2 bis 3 Stunden, erhalten, als wir 4 Grm. Benzoïn mit 1 Grm. Natrium gelöst in 20 CC. Weingeist von 92 pC. auf 150° erhitzten, und dieses Verfahren schlugen wir ein, um aus circa 80 Grm. Benzoïn die Zersetzungsproducte in gröfseren Quantitäten zu gewinnen. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich, wenn die Temperatur nicht überschritten war, kein Druck; der Inhalt besafs eine schwach gelbliche Farbe und wurde nach Verdunstung des Weingeistes mit Wasser vermischt, das Ungelöste nach 12 Stunden abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure ausgefällt. — Aus der weingeistigen Lösung des mit Wasser hervorgebrachten Niederschlags krystallisirte zuerst Toluylenalkohol, darauf Aethylbenzoïn und dann eine Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$; diese ist wegen

ihrer Leichtlöslichkeit sehr schwer aus der letzten öligen Mutterlauge zu gewinnen, welche vielleicht noch einige andere bis jetzt uns unbekannte Verbindungen enthält.

Der mit Salzsäure gefällte Niederschlag war Aethylbenzilsäure mit sehr wenig Benzoësäure.

Toluylenalkohol, $\begin{array}{l}C(C_6H_5)_2HO \\ | \\ CH_2HO\end{array}$. — Es wurde nur die orthorhombische Modification beobachtet, welche immer in grofsen gut ausgebildeten Krystallen mit dem Schmelzpunkt 132° sich absetzte.

Aethylbenzoïn, $\begin{array}{l}C(C_6H_5)_2(C_2H_5)O \\ | \\ CHO\end{array}$. — Zur vollständigen Trennung vom Toluylenalkohol ist häufiges Umkrystallisiren aus Weingeist erforderlich. — Es krystallisirt in gut ausgebildeten, häufig concentrisch vereinigten glasglänzenden Prismen, die sich leicht in Weingeist und Aether lösen und bei 95° schmelzen.

1. 0,217 Grm. lieferten 0,638 Kohlensäure und 0,129 Wasser.

2. 0,242 Grm. lieferten 0,7125 Kohlensäure und 0,146 Wasser.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden	
	$C_{16}H_{16}O_2$		1.	2.
C	192	80,0	80,2	80,3
H	16	6,6	6,6	6,7
O	32	13,4	—	—
	240	100,0.		

In weingeistiger Lösung mehrere Tage mit Natriumamalgam behandelt findet keine Einwirkung statt.

Mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gelinde erwärmt tritt heftige, jedoch bald vorübergehende Reaction ein; Wasser scheidet ein allmälig fester werdendes Harz ab, dessen weingeistige Lösung beim Verdunsten zuerst bei 137° schmelzende Krystalle, dann ein nicht krystallisirendes Oel liefert. — Die Krystalle waren dem Aussehen und Schmelzpunkt nach

zu urtheilen Benzoïn; zur Analyse wurde nicht genug gewonnen. — Das durch mehrmaliges Lösen in kaltem Weingeist und Wiederverdunsten der Lösung möglichst von den Krystallen befreite Oel wurde bei 70° getrocknet und analysirt.

0,318 Grm. lieferten 0,8915 Kohlensäure und 0,1558 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{16}H_{14}O_{2}$		Gefunden
C	192	75,6	76,5
H	14	5,5	5,4
O	48	18,9	—
	254	100,0.	

Ist die angenommene Formel wirklich die richtige und hätte die Abweichung der gefundenen von den berechneten Zahlen darin ihren Grund, dafs das analysirte Oel noch etwas Benzoïn gelöst enthielt, so wäre diese Verbindung durch Oxydation des Aethyls im Aethylbenzoïn zu Acetyl entstanden und isomer mit dem Acetylbenzoïn. Zur Erklärung der Isomerie liegen aber keine Anhaltspunkte vor.

Brom wirkt auf das Aethylbenzoïn heftig ein, unter Bildung theils krystallisirender, theils ölförmiger Producte.

Die *Verbindung* $C_{28}H_{26}O_{2}$ krystallisirt, nachdem Toluylenalkohol und Aethylbenzoïn aus dem mit Wasser entstandenen Niederschlag entfernt sind, aus der öligen Mutterlauge bei mehrtägigem Stehen in niedriger Temperatur. Von den Krystallen läfst man das flüssig Gebliebene vollständig abtropfen, prefst sie dann zwischen Papier und krystallisirt sie mehreremal aus Weingeist um. Die abgetropfte Mutterlauge giebt beim Stehen wieder Krystalle, die auf gleiche Weise gereinigt werden.

Die Krystalle sind fast in jedem Verhältnifs in Aether und starkem Weingeist löslich und schiefsen unter günstigen Verhältnissen (bei starker Winterkälte) aus diesem Lösungs-

mittel zuweilen in gut ausgebildeten Säulen an. In verdünntem Weingeist lösen sie sich viel weniger; die heifse Lösung setzt beim Erkalten ein langsam krystallinisch werdendes Oel ab, und in der darüberstehenden Flüssigkeit bilden sich lange feine Nadeln. — Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 61°.

1. 0,3065 Grm. lieferten 0,9585 Kohlensäure und 0,183 Wasser.

2. 0,3055 Grm. lieferten 0,950 Kohlensäure und 0,1855 Wasser.

3. 0,3635 Grm. lieferten 1,130 Kohlensäure und 0,219 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{26}O_2$		Gefunden 1.	2.	3.
C	336	85,2	85,2	84,8	84,8
H	26	6,6	6,6	6,7	6,7
O	32	8,2	—	—	—
	394	100,0.			

Bei der Destillation der Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$ mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure und 4 Thl. Wasser) gehen mit den Wasserdämpfen allmälig erstarrende Oeltropfen in geringer Menge über, und nach etwa 1 stündigem Erhitzen bleibt ein gelber weicher Rückstand, der mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgeschüttelt wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers zeigt die Verbindung noch dieselbe ölige Beschaffenheit, verwandelt sich aber bei anhaltendem Durchrühren mit Weingeist in Krystalle. Bei Weitem der gröfste Theil derselben löst sich leicht in heifsem Weingeist und setzt sich daraus langsam in ziemlich grofsen durchsichtigen, bei 108° schmelzenden Krystallen wieder ab. Eine geringe Menge eines weifsen Krystallpulvers ist nur in grofsen Mengen Weingeist löslich und krystallisirt daraus in kleinen, bei 190° schmelzenden Schuppen. Diese Verbindung ist noch nicht untersucht, dagegen von den bei 108° schmelzenden Krystallen eine Analyse ausgeführt.

0,263 Grm. lieferten 0,857 Kohlensäure und 0,1535 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{24}O$		Gefunden
C	336	89,3	88,8
H	24	6,3	6,4
O	16	6,4	—
	376	100,0.	

Es ist hieraus ersichtlich, dafs die verdünnte Schwefelsäure auf $C_{28}H_{26}O_2$, wie auf die meisten Glieder dieser Gruppe, wasserentziehend gewirkt hat.

Aethylbenzilsäure, $C_{14}H_{11}(C_2H_5)O_3$. — Der mit Salzsäure entstandene Niederschlag ist Aethylbenzilsäure mit wenig Benzoësäure und zuweilen sehr geringen Mengen Benzilsäure. Die Trennung läfst sich leicht mit kalter Sodalösung ausführen, welche die Aethylbenzilsäure ungelöst läfst. Nach dem Waschen mit Wasser wird sie in Weingeist oder Aether aufgenommen und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als terpentinähnliche hellgelbe Masse zurück, die auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen ist. Zur Analyse wurde Material von verschiedenen Darstellungen angewandt.

1. 0,268 Grm. lieferten 0,7397 Kohlensäure und 0,1575 Wasser.
2. 0,2305 Grm. lieferten 0,6305 Kohlensäure und 0,143 Wasser.
3. 0,3965 Grm. lieferten 1,0905 Kohlensäure und 0,231 Wasser.
4. 0,3015 Grm. lieferten 0,833 Kohlensäure und 0,172 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{16}H_{16}O_3$		Gefunden 1.	2.	3.	4.
C	192	75,0	75,2	74,6	75,0	75,3
H	16	6,3	6,5	6,8	6,4	6,3
O	48	18,7	—	—	—	—
	256	100,0.				

Die Aethylbenzilsäure destillirt, wie es scheint, unverändert über und läfst nur einen geringen Rückstand. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt färbt sie sich erst rothbraun, dann dunkelbraun, aber nicht roth wie die Ben-

zilsäure. In Wasser ist sie unlöslich, in Weingeist und Aether leicht löslich; die weingeistige Lösung reagirt sauer. In kalter Sodalösung ist sie unlöslich, auch in Ammoniak; in wässeriger Kalilauge löst sie sich kaum, sehr leicht jedoch wenn noch wenig Weingeist zugefügt wird. Mit Barytwasser gekocht geht ein Theil in Lösung, der durch Salzsäure wieder gefällt wird; ein anderer Theil verwandelt sich in ein zähes, an den Wänden festsitzendes Harz, wahrscheinlich eine Baryumverbindung, denn in Weingeist ist es erst nach Zusatz von Essigsäure löslich. — Die weingeistige Lösung der Aethylbenzilsäure giebt mit Bleizucker und wenig Ammoniak einen Niederschlag, mit Silberlösung auch nach vorsichtigem Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag; die mit wenig Natronlauge versetzte weingeistige Lösung giebt mit Silberlösung einen weifsen Niederschlag, der sich nach dem Trocknen schon in gelinder Wärme braun färbt.

Die Aethylbenzilsäure bleibt bei dreistündigem Erhitzen auf 160° mit weingeistigem Kali unverändert. Eben so, wenn sie in weingeistiger Lösung mit Natriumamalgam digerirt wird. Mit Jodwasserstoffsäure auf 170° erhitzt entsteht eine braune, in Weingeist und Soda unlösliche Masse. Brom wirkt auch in der Wärme nur schwach ein, unter Bildung harziger, nicht untersuchter Producte. Es läfst sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob diese Verbindung wirklich Aethylbenzilsäure ist, wie wir sie genannt haben. Ihre rationelle Formel wäre dann

$$\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2(C_2H_5)O \\ | \\ COHO \end{array}$$

zu schreiben, und dafs im Vergleich mit der Benzilsäure die Eigenschaften einer Säure viel mehr zurücktreten, liefse sich aus dem Eintritt eines dritten Alkoholradicals erklären.

5. Bei fünfstündigem Erhitzen von Benzoïn (4 Thl.) mit Natriumalkoholat (1 Thl. Natrium in 20 Thl. Weingeist von

92 pC. gelöst) auf 170⁰ zeigte sich beim Oeffnen der Röhren Druck; das austretende Gas brannte, war also wohl Wasserstoffgas. Die Producte waren nicht ganz dieselben, wie bei den unter 4. beschriebenen Versuchen. Statt Toluylenalkohol wurde Toluylen gefunden, was sich leicht aus der Zersetzung des Toluylenalkohols in so hoher Temperatur durch Natriumalkoholat erklärt; denn wie aus anderen Versuchen bekannt ist, zerlegt er sich unter diesen Umständen zuerst in Toluylenhydrat, $C_{14}H_{14}O$, Benzoësäure und Wasserstoff, und das Toluylenhydrat darauf in Toluylen und Wasser. Aufser Toluylen wurde aus dem mit Wasser gebildeten Niederschlag noch die Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$ abgeschieden. — Der mit Salzsäure gefällte Niederschlag war wieder Aethylbenzilsäure mit Benzoësäure und sehr wenig Benzilsäure.

6. Benzoïn wurde 3 Stunden mit sehr concentrirter weingeistiger Kalilösung auf 160⁰ erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck, Wasser fällte Toluylen und $C_{28}H_{26}O_2$, Salzsäure aus dem Filtrat viel Benzoësäure, wenig Aethylbenzilsäure mit Spuren von Benzilsäure.

Wenn eine klare Einsicht in den Procefs, der sich beim Erhitzen des Benzoïns mit weingeistigem Kali oder Natriumalkoholat vollzieht, auch erst durch eine systematische Untersuchung gewonnen werden kann, so reichen die beschriebenen Versuche doch hin, einige Punkte festzustellen.

Die erste Einwirkung besteht in Entziehung der Elemente des Wassers :

$$\underset{\text{Benzoïn}}{2\,C_{14}H_{12}O_2} - H_2O = \underset{\text{Bei 175}^0\text{ schmelzende Krystalle, Vers. 1.}}{C_{28}H_{22}O_3}$$

Die Bildung des Aethylbenzoïns kann nach der Gleichung

$$\underset{\text{Benzoïn}}{\begin{array}{l}C(C_6H_5)_2HO\\ |\\ COH\end{array}} + C_2H_5NaO = \underset{\text{Aethylbenzoïn}}{\begin{array}{l}C(C_6H_5)_2(C_2H_5)O\\ |\\ COH\end{array}} + NaHO,$$

die der Aethylbenzilsäure nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2(C_2H_5)O \\ | \\ COH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C(C_6H_5)_2(C_2H_5)O \\ | \\ COHO \end{array} + H_2$$

Aethylbenzoïn — Aethylbenzilsäure

erfolgen.

Der bei dieser Reaction auftretende Wasserstoff verwandelt, wie schon länger bekannt ist, einen Theil des Benzoïns in Toluylenalkohol, der seinerseits bei stärkerem Erhitzen mit weingeistigem Kali in Toluylenhydrat, Benzoësäure und Wasserstoff zerfällt; das Toluylenhydrat kann sich dann weiter zerlegen in Toluylen und Wasser. Das Auftreten von Toluylenalkohol, Toluylen, Benzoësäure und Wasserstoff findet also in bekannten Thatsachen seine Erklärung.

Die Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$ kann der folgenden Reaction ihre Entstehung verdanken :

$$2\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2HO \\ | \\ COH \end{array} + 6H = \begin{array}{l} C(C_6H_5)_2HO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C(C_6H_5)_2HO \\ \hline C_{28}H_{26}O_2 \end{array} + 2H_2O,$$

Benzoïn

und ist diese rationelle Formel die richtige, so läfst sich eine nahe Beziehung zum Toluylenhydrat

$$\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2HO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

nicht verkennen. Da aber eine gleich zusammengesetzte, mit ganz anderen Eigenschaften begabte Verbindung bei der ersten Einwirkung des Natriumamalgams auf Toluylenoxyd entsteht *), für welche mit noch gröfserer Wahrscheinlichkeit dieselbe rationelle Formel aufgestellt werden kann, so mufs auch hier die Entscheidung der Zukunft überlassen werden.

*) Vgl. S. 62.

80) Notiz über das Dibenzoyl;

von Dr. *A. Jena.*

Das Benzil hat dieselbe empirische Formel, wie das isolirte Radical der Benzoësäure, das Dibenzoyl, nämlich $C_{14}H_{10}O_2$. Dieser letzteren Verbindung würde die rationelle Formel $\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$ zukommen, und da die Constitution des Benzils durch die Formel $\begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ | \\ CO \end{matrix} \!\!>\! O$ gegeben ist, so wären beide Verbindungen nicht identisch, nur isomerisch. — Mehrere Versuche, zum Dibenzoyl zu gelangen, sind schon ohne Erfolg ausgeführt. Allerdings wurden einigemal Wege eingeschlagen, auf welchen das erstrebte Ziel zu erreichen wenigstens zweifelhaft war. So Olewinsky *) und Lippmann **), die Bittermandelöl mit Natrium behandelten und auf die entstandene Verbindung Chlorbenzoyl einwirken liefsen, offenbar von der Ansicht ausgehend, dafs aus dem Bittermandelöl die Verbindung C_7H_5O, Na entstehe, die sich dann mit dem Chlorbenzoyl nach der Gleichung

$$C_7H_5O,\ Na + C_7H_5O,\ Cl = C_{14}H_{10}O_2 + NaCl$$

zerlege. — Aber Bittermandelöl entwickelt keinen Wasserstoff bei Einwirkung des Natriums, wie schon Gerhardt in seinem Lehrbuch angiebt und Church ***) sicher nachgewiesen hat, und die Bildung einer Verbindung C_7H_5O, Na ist daher noch sehr ungewifs.

Brigel †) dagegen liefs auf das in wasserfreiem Aether gelöste Chlorbenzoyl Natrium einwirken, und erhielt farblose glasglänzende Prismen, die bei 146° schmolzen und die der

---

*) Jahresbericht f. 1861, 402.

**) Journ. für prakt. Chem. XCI, 43.

***) Diese Annalen CXXVIII, 295.

†) Daselbst CXXXV, 171.

Formel $C_{14}H_{10}O_2$ entsprechende Zusammensetzung besafsen. — Ich verfuhr genau nach der Angabe Brigel's, und da die ätherische Lösung des Chlorbenzoyls kein Dibenzoyl lieferte, wandte ich eine Lösung in wasserfreiem Benzol an. Die bei allen Versuchen erhaltenen Producte waren braune Harze oder Oele, aus welchen weder durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln noch durch Destillation eine andere krystallinische Verbindung als Benzoësäure abgeschieden werden konnte.

Positive Resultate sind bei Beurtheilung einer Frage mit viel gröfserem Werthe in Rechnung zu bringen, als negative, daher die sehr bestimmten Angaben Brigel's durch meine Versuche nicht wiederlegt sind; aber sie lehren, dafs die Gewinnung dieser Resultate noch mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist, welche die Abhandlung Brigel's keineswegs vermuthen läfst.

Greifswald, 26. April 1870.

Ueber das Trichlorhydrin und seine Isomeren;

von *M. Berthelot* *).

1) Unter den die Isomerie betreffenden Problemen, welche in der organischen Chemie so zahlreich sind, giebt es wohl nicht interessantere, als die das Trichlorhydrin betreffenden. Diese Verbindung wurde dargestellt durch die methodische Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Glycerin **):

$$1)\ C_6H_5Cl_3 = C_6H_8O_6 + 3\,HCl - 3\,H_2O_2.$$

*) Compt. rend. LXX, 681.

**) Berthelot u. Luca, Ann. chim. phys. [3] LII, 487.

Aber dieselbe Formel kommt auch Verbindungen zu, welche auf ganz anderen Wegen erhalten worden sind, wie durch Einwirkung von Chlor auf 2) das Propylenhydrür *), auf 3) das Propylenchlorür **), auf 4) die von dem Aceton sich ableitende Verbindung C_6H_5Cl ***), auf 5) das Isopropyljodür †), auf 6) das Allyljodür ††), 7) durch die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf das Acroleïn †††), u. a.

Wie sie auch dargestellt worden, wurde die Verbindung $C_6H_5Cl_3$ für identisch mit dem Trichlorhydrin erklärt *). Diese Identität von Substanzen so verschiedenen Ursprungs scheint vervielfachte Wege für die totale Synthese des Glycerins zu bieten; sie wäre aufserdem von höchster Wichtigkeit für die Theorieen, welche die Constitution der Verbindungen betreffen, in denen 6 Aeq. Kohlenstoff enthalten sind. — Diese Gründe haben mich veranlafst, die vergleichende Untersuchung des Trichlorhydrins und seiner Isomeren wieder aufzunehmen, unter besonderer Berücksichtigung der Verbindungen, welche dargestellt werden können, ohne dafs man vom Glycerin ausgeht.

2) Ich habe zunächst gesucht, aus dem Trichlorhydrin das Glycerin wieder darzustellen, in Befolgung des Grundsatzes, dafs die Constitution eines Körpers nur dann wirklich festgestellt ist, wenn die auf Zerlegung und die auf Synthese bezüglichen Erscheinungen zu derselben Schlufsfolgerung

---

*) Schorlemmer, diese Annalen CLII, 159.

**) Cahours, Compt. rend. XXXI, 292 [diese Annalen LXXVI, 283].

***) Linnemann, diese Annalen CXXXIX, 17.

†) Linnemann, daselbst CXXXVI, 48.

††) Oppenheim, daselbst CXXXIII, 383.

†††) Geuther, Supplementband zu Gmelin's Handbuch u. s. w., S. 713.

*) Vgl. a. e. a. O. und die Abhandlungen von Linnemann, Schorlemmer u. A.

führen. Wie diefs gewöhnlich für die Chlorwasserstoffsäure-Aether der Fall ist, bietet für diese Wiederdarstellung das Trichlorhydrin gröfsere Schwierigkeiten als das Triacetin, das Tristearin u. a. Mit den eigentlichen Alkalien erzielt man gar keinen Erfolg, und feuchtes Silberoxyd giebt nur unregelmäfsige Resultate.

Während ich mit diesen mühsamen und undankbaren Versuchen beschäftigt war, kam mir der Gedanke, dafs die die Resultate störenden secundären Einwirkungen in der Art vermieden werden könnten, dafs man die Zersetzung des Trichlorhydrins durch das Agens bewirke, welches die Aether in der einfachsten Weise zersetzt: nämlich durch das Wasser. Wirklich braucht man das reine Trichlorhydrin nur mit seinem 20fachen Gewichte Wasser 25 bis 30 Stunden lang auf 160° etwa zu erhitzen, um eine beträchtliche Menge Glycerin wieder entstehen zu lassen. Bei diesen Versuchen löst sich das Trichlorhydrin niemals ganz vollständig in dem Wasser auf, da sich immer ein mehr oder weniger erheblicher Theil desselben in Polyglycerin-Chlorhydrine umwandelt. Es ist die Bildung dieser condensirten Verbindungen, zusammen mit der Neigung der chlorhaltigen Körper sich durch Substitution von Sauerstoff an der Stelle des Chlors zu Säuren umzuwandeln, was es schwierig macht, das Glycerin wieder entstehen zu lassen.

3) Einmal im Besitze dieses Verfahrens habe ich es für die Untersuchung der isomeren Körper angewendet, unter gleichzeitiger Benutzung der folgenden Eigenschaften des Trichlorhydrins: Dieser Körper siedet bei 155°; Kali wandelt ihn zu Epidichlorhydrin $C_6H_4Cl_2$ um, welche Flüssigkeit bei 101° siedet und ihrerseits zu einer flüssigen und bei 164° siedenden Verbindung $C_6H_4Cl_4$ umgewandelt werden kann.

4) Ich habe zunächst die von dem Aceton sich ableitende

Verbindung C_6H_5Cl *) dargestellt und dieselbe mit trockenem Chlor bei 0° behandelt. Das Product schied sich zu zwei Flüssigkeiten: einer zwischen 140 und 145° übergehenden $C_6H_5Cl_3$ und einer zwischen 161 und 166° siedenden $C_6H_4Cl_4$ **). Keiner dieser Körper hat, wenn mit Wasser bei 160° behandelt, auch nur eine Spur Glycerin geliefert. Eben so wenig liefs sich das letztere aus der bei 170° siedenden Bromverbindung $C_6H_5ClBr_2$ erhalten.

Die von dem Aceton sich ableitenden chlorhaltigen Verbindungen sind also mit den eben so zusammengesetzten, welche sich von dem Glycerin ableiten, nicht identisch. Sie sind es auch nicht mit den von dem Propylen sich ableitenden. Denn es siedet

das Propylenchlorid $C_6H_6Cl_2$ bei 104° (Cahours),
die isomere vom Aceton sich ableit. Verb. bei 70° (Friedel);
das gechlorte Propylenchlorid $C_6H_5Cl_3$ bei 170° etwa,
die isomere vom Aceton sich ableit. Verb. bei 140° etwa;
das 2f.-gechlorte Propylenchlorid $C_6H_4Cl_4$ bei 195-200°,
die isomere vom Aceton sich ableit. Verbindung bei 165° etwa.

Im Mittel differiren die Siedepunkte der isomeren Körper der beiden Reihen um 30 bis 35°. Die der beiden Verbindungen C_6H_5Cl kommen sich sonderbarer Weise erheblich näher, und diese gröfsere Annäherung der Siedepunkte hat auch — nach den Angaben, welche die mit der Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt gewesenen Chemiker gemacht haben — für die verschiedenen Körper $C_6H_4Cl_2$ und $C_6H_4Cl_2Br_2$ statt.

5) Für die von dem Isopropyljodür sich ableitenden Verbindungen habe ich die folgenden Resultate erhalten. Ich habe den Isopropylalkohol aus Aceton dargestellt und

---

*) Friedel, Ann. chim. phys. [4] XVI, 343.

**) Linnemann hat in einer solchen Flüssigkeit 78,6 pC. Chlor gefunden.

auf den Jodwasserstoffsäure-Aether jenes Alkohols Chlor einwirken gelassen. Ich habe auf diese Art das Isopropylchlorür C_6H_7Cl erhalten, welches ich auf Chlorgas einwirken liefs. Ich erhielt zwei Producte als hauptsächliche: eine zwischen 150 und 160° siedende Verbindung $C_6H_5Cl_3$, und einen krystallisirten, dem Campher ähnlich aussehenden Körper $C_6H_4Cl_4$, welcher ungefähr das specif. Gewicht 1,55 hat, gegen 145° hin schmilzt und zwischen 180 und 190° siedet. Der Rückstand ($C_6H_3Cl_5$?) war flüssig.

Die Verbindung $C_6H_5Cl_3$ gab, mit Wasser bei 170° behandelt, keine Spur Glycerin. Sie war also nicht Trichlorhydrin, sondern ein Isomeres desselben. Die Verbindung $C_6H_4Cl_4$ war gleichermafsen isomer mit den eben so zusammengesetzten Verbindungen, welche aus dem Epidichlorhydrin (diese Verbindung ist flüssig und siedet bei 164°), aus der von dem Aceton aus zu erhaltenden Verbindung $C_6H_4Cl_2$ (165°), aus dem zweifach-gechlorten Propylen (Flüssigkeit, die bei 195 bis 200° siedet) erhalten werden, wie auch mit dem vierfach-gechlorten Propylenwasserstoff, einem krystallisirten, bei 200 bis 205° siedenden Körper (Schorlemmer), und vermuthlich auch mit dem Allylentetrachlorid.

6) Ich habe endlich auch die Derivate des Propylenhydrürs untersucht. Nachdem ich diesen Kohlenwasserstoff mittelst Aethylcyanür und Jodwasserstoffsäure bei 280° dargestellt hatte, liefs ich Chlor auf denselben einwirken, unter Befolgung der von Schorlemmer gegebenen Vorschriften. Ich habe in der That zwei chlorhaltige Körper erhalten: $C_6H_6Cl_2$, gegen 200° siedend, und $C_6H_6Cl_3$, gegen 150 bis 160° siedend. Die erstere Verbindung wurde nochmals mit Chlor behandelt, und ich habe das Product von dieser Reaction wie auch die vorher dargestellte Verbindung $C_6H_5Cl_3$, jedes dieser beiden Präparate für sich, der Einwirkung des

Wassers bei 170° unterworfen. Es gelang mir nicht, Glycerin in bemerkbarer Menge zu erhalten. Doch mufs ich mir hier eine entscheidende Angabe vorbehalten, da ich nicht mit grofsen Quantitäten Material operirt habe.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dafs das Glycerin bisher aus solchen Substanzen noch nicht erhalten wurde, die nicht von dem Glycerin aus dargestellt waren. Es geht weiter daraus hervor, dafs mindestens fünf Reihen isomerer Verbindungen existiren, nämlich :

1) die chlorhaltigen Derivate des Propylenhydrürs, C_6H_8, welche wahrscheinlich auch die des normalen Propylchlorürs in sich einschliefsen;
2) die Derivate der Chlorwasserstoff-Verbindung des Propylens, $C_6H_6 . HCl$, oder des Isopropylchlorürs;
3) die Derivate des normalen Propylenchlorids, $C_6H_6 . Cl_2$, welches dem Aethylenchlorid und dem zweiatomigen Alkohol entspricht;
4) die Derivate der von dem Aceton sich ableitenden Verbindung $C_6H_6Cl_2$;
5) die Derivate des Trichlorhydrins, $C_6H_5 . Cl_3$, welches dem Glycerin, d. i. dem normalen dreiatomigen Alkohol entspricht.

Zur Vervollständigung dieser Uebersicht wären noch die Reihe der Derivate des Allylchlorürs, die der Derivate der beiden Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen des Acroleïns, die der Derivate der beiden Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen des Allylens, $C_6H_4 . HCl$ und $C_6H_4 . 2HCl$, die der Derivate der beiden Chlorverbindungen des Allylens, $C_6H_4Cl_2$ und $C_6H_4Cl_4$ u. s. w. in Vergleich zu ziehen; denn die Verschiedenheiten der Abkunft bringen oft Metamerie der Derivate mit sich.

Es ist eine Metamerie dieser Art, die das Tribromhydrin, welches de Luca und ich von dem Glycerin aus erhalten haben, und das aus dem Allyljodür dargestellte Isotribromhydrin von einander verschieden sein läfst. Aber man darf nicht vergessen, dafs diese Metamerieen manchmal unter dem Einflusse geringer Abänderungen in den Umständen, unter welchen die Darstellungen vorgenommen werden, verschwinden. Diefs haben meine vor längerer Zeit angestellten Versuche über die Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen des Terebenthens, die Arbeiten von Beilstein und Limpricht über die gechlorten Toluene eben so wie die von Lauth und Grimaux über die gebromten Toluene, endlich die neueren Entdeckungen von Reboul über die Reactionen zwischen der Bromwasserstoffsäure und den gebromten Kohlenwasserstoffen u. a. gezeigt. In einer kürzlich veröffentlichten Mittheilung glaubt jedoch Henry die Isomerie der beiden Tribromhydrine in Abrede stellen zu sollen. Ohne die theoretischen Betrachtungen zu kennen, welche Henry leiten und die vermuthlich denen analog sind, welche die verschiedenen Verbindungen $C_6H_5Cl_3$ als identisch betrachten liefsen, halte ich die Richtigkeit des Resultates unserer eigenen Versuche fest. Wir haben die vollständige Analyse des bei 180° siedenden Tribromhydrins ausgeführt; es ist diefs ein wenig beständiger Körper, welcher schon durch das Wasser verändert wird und welcher nicht als identisch mit dem Isotribromhydrin betrachtet werden kann, das bei 218° siedet und weit beständiger ist. Wenn Henry unser Tribromhydrin nicht beobachtet hat, so beruht diefs darauf, dafs es unter den Umständen, unter welchen er operirt hat, sich nicht bildet oder wieder zerstört wird. In der That begann die von ihm erhaltene Flüssigkeit bei 200 bis 210° zu sieden; d. h. sie enthielt keine bei etwa 180° sich verflüchtigende Substanz, bei welcher Temperatur das von uns erhaltene

Hauptproduct überging. Gegen 218° erhielt Henry einen sauerstofffreien Körper, während wir gegen 210° nur sauerstoffhaltige Substanzen (Bromwasserstoffsäure und Dibromhydrin in Verbindung oder Lösung?) erhalten haben. Diese Abweichungen zwischen Thatsachen, welche festzustellen so leicht ist dafs ein Irrthum nicht wohl stattfinden kann, genügt schon dafür, erkennen zu lassen, dafs Henry und wir mit verschiedenen Producten zu thun hatten.

Ueber die Homologen des Naphtalins;

von *R. Fittig* und *J. Remsen.*

Nach den neueren Untersuchungen von Hofmann, Graebe, Merz und Anderen ist das Naphtalin ein dem Benzol sehr ähnlich constituirter Kohlenwasserstoff, welcher eben so wie das Sumpfgas und das Benzol als die Grundsubstanz für eine ganze Gruppe von organischen Körpern angesehen werden kann. Wir kennen seit lange eine grofse Anzahl von Derivaten dieses Kohlenwasserstoffs, welche aber sämmtlich noch dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, wie das Naphtalin selbst. Erst in den letzten Jahren ist es gelungen, auch kohlenstoffreichere Verbindungen, wie das Menaphtylamin $C^{10}H^7 . CH^2 . NH^2$, die Naphtoësäuren $C^{10}H^7 . COHO$, die Oxynaphtoësäure (Carbonaphtolsäure) $C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}HO\\COHO\end{matrix}\right.$ u. s. w. darzustellen, welche zu einem mit dem Naphtalin homologen Methyl-Naphtalin $C^{10}H^7 . CH^3$ genau in derselben Beziehung stehen, wie das Benzylamin $C^6H^5 . CH^2 . NH^2$, die Benzoësäure $C^6H^5 . COHO$ und die Oxybenzoësäure

$C^6H^4\begin{cases}HO\\COHO\end{cases}$ zum Toluol. Die mit dem Naphtalin homologen Kohlenwasserstoffe selbst sind aber noch vollständig unbekannt. Es ist wahrscheinlich, dafs diese das Naphtalin im Steinkohlentheer begleiten; aber so lange sie und ihre Derivate nicht in reinem Zustande bekannt sind, dürfte kaum Aussicht vorhanden sein, sie aus einem so complicirten Gemenge, wie der Steinkohlentheer ist, abzuscheiden oder sie auch nur darin nachzuweisen. Haben wir doch selbst über die im Steinkohlentheer enthaltenen Homologen des Benzols erst Aufschlufs erhalten, seitdem die reinen Kohlenwasserstoffe auf andere Weise dargestellt und einzeln für sich untersucht sind.

Von diesem Gesichtspunkte aus schien es uns von Wichtigkeit zu sein, zu versuchen, ob die synthetische Methode, welche dem Einen von uns bei der Untersuchung der Homologen des Benzols so ausgezeichnete Dienste geleistet hat, auch zum Aufbau einer Naphtalinreihe geeignet sei. Unsere Versuche haben ergeben, dafs dieses in der That der Fall ist. Wir haben auf diese Weise das Methyl- und das Aethyl-Naphtalin dargestellt; allein unsere Erwartungen hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser neuen Kohlenwasserstoffe sind nicht in Erfüllung gegangen. Wir hofften Körper zu erhalten, welche grofse Aehnlichkeit mit dem Naphtalin zeigen, und eben so wie dieses Abkömmlinge liefern würden, die durch Krystallisationsfähigkeit und sonstige Eigenschaften so scharf characterisirt seien, dafs eine exacte Untersuchung selbst mit kleineren Mengen ausführbar sei. Die Homologen des Naphtalins zeigen indefs nicht dieses sehr angenehme und das Studium so sehr erleichternde Verhalten, wodurch die Benzolkohlenwasserstoffe so ausgezeichnet sind, und unsere Untersuchung mufste vorläufig eine sehr unvollkommene bleiben, weil auf dem von

uns eingeschlagenen Wege die Bereitung von hinreichend grofsen Quantitäten dieser Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande mit sehr erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Trotzdem aber wollen wir unsere Beobachtungen mittheilen, und dieselben, wenn es irgend möglich ist, später ergänzen.

1) *Methylnaphtalin*, $C^{11}H^{10} = C^{10}H^{7}.CH^{3}$.

Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs aus reinem, bei 275 bis 280° siedendem Monobromnaphtalin und Jodmethyl geschah in der früher beim Aethylbenzol beschriebenen Weise (s. diese Annalen CXLIV, 277), mit dem einzigen Unterschiede, dafs statt des Eises Wasser von gewöhnlicher Temperatur zum Kühlen benutzt wurde. Anfänglich schien das Natrium gar nicht einzuwirken und zuweilen hatte selbst nach mehreren Tagen dasselbe seine metallische Oberfläche behalten; wenn aber die Reaction einmal begonnen hatte, war sie regelmäfsig nach wenig Stunden beendigt. Dann wurde der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und die rückständige Masse so lange und so stark erhitzt, bis Nichts mehr überging. Auf diese Weise erhielten wir eine gelb gefärbte ölige Flüssigkeit, welche nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Als dieser der fractionirten Destillation unterworfen wurde, erkannten wir bald, dafs er aus regenerirtem Naphtalin und einer höher siedenden flüssigen Verbindung bestand. Es war aufserordentlich schwierig, diese durch Destillation von einander zu trennen, weil, um das Erstarren des Naphtalins zu verhindern, alle Theile des Destillationsapparates beständig auf einer über dem Schmelzpunkt des Naphtalins liegenden Temperatur erhalten werden mufsten, und weil die Quantität des regenerirten Naphtalins gröfser war, als die des gebildeten neuen Kohlenwasserstoffs. Erst nach sehr oft wiederholter Fractionirung erhielten wir etwa 15 Grm. einer ganz constant zwischen 231 und 232°

siedenden Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des Methylnaphtalins besafs.

I. 0,1879 Grm. gaben 0,6431 CO^{2} und 0,1317 $H^{2}O$.
II. 0,4137 Grm. gaben 1,3940 CO^{2} und 0,2632 $H^{2}O$.
III. 0,3573 Grm. gaben 1,2030 CO^{2} und 0,2495 $H^{2}O$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C^{11}	132	92,96	93,34	91,89	91,82
H^{10}	10	7,04	7,78	7,07	7,75
	142	100,00.			

Das Methylnaphtalin ist ein farbloses, wasserhelles, etwas dickflüssiges Liquidum von schwachem aromatischem Geruch. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet constant bei 231 bis 232°, hat bei 11°,5 das spec. Gew. 1,0287 und bleibt selbst bei — 18° noch vollständig flüssig. Letzteres kann als ziemlich characteristisch für die Reinheit der Verbindung angesehen werden; denn so lange noch Naphtalin vorhanden ist, findet bei dieser niedrigen Temperatur Trübung oder Abscheidung von Krystallen statt.

Methylnaphtalinsulfosäure, $C^{10}H^{6}\left\{\begin{matrix}CH^{3}\\SO^{2}HO\end{matrix}\right.$ — Das Methylnaphtalin löst sich in dem gleichen Volumen schwach rauchender Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Die entstandene Sulfosäure wurde in ihr Barytsalz verwandelt, aber es war uns nicht möglich, dieses in gut krystallisirtem Zustande zu erhalten. Es ist ziemlich schwierig löslich in Wasser und nicht viel leichter in heifsem, als in kaltem. Beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung in der Wärme scheidet es sich fast amorph ab, und selbst beim langsamen Verdunsten neben Schwefelsäure erhält man höchstens undeutlich krystallinische Krusten. Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung $(C^{11}H^{9}SO^{3})^{2}Ba$.

0,4808 Grm. verloren bei 130° nicht am Gewicht und gaben 0,1915 $BaSO^4$ = 0,1126 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$(C^{11}H^9SO^3)^2$	442	76,34	—
Ba	137	23,66	23,42
	579	100,00.	

Mehrere Versuche, andere Salze dieser Säure in gut krystallisirtem Zustande zu erhalten, waren ebenfalls erfolglos.

Rauchende Salpetersäure, ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure und Brom wirken sehr energisch auf das Methylnaphtalin ein und erzeugen Substitutionsproducte, von denen jedoch keines in guten Krystallen oder auch nur in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte. Sie bildeten gröfstentheils dickflüssige oder halbfeste gummiartige Massen.

Verhalten des Methylnaphtalins gegen Oxydationsmittel. — Ein Gemisch von saurem chromsaurem Kalium (2 Thl.) und verdünnter Schwefelsäure (3 Thl. concentrirte Säure verdünnt mit dem 3 fachen Volum Wasser) wirkt beim Erwärmen rasch und energisch unter Entwickelung von Kohlensäure auf das Methylnaphtalin ein. Nachdem der Kohlenwasserstoff von der Oberfläche verschwunden war, wurde die grüne Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten und nach längerem Stehen Nichts abschied, mit Wasser verdünnt und auf ein kleines Volumen abdestillirt. Das erhaltene Destillat besafs nur eine äufserst schwach saure Reaction und enthielt keine nachweisbare Spur einer organischen Säure. Der Destillationsrückstand wurde darauf wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, aber beim Abdestilliren des Aethers blieb gleichfalls kein Rückstand. Wir müssen daraus den Schlufs ziehen, dafs das Methylnaphtalin unter diesen Verhältnissen ganz zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Im ersten Augenblick

überraschte uns dieses Verhalten, aber als wir darauf reines Naphtalin derselben Behandlung unterwarfen, erhielten wir genau das nämliche Resultat. Sehr wahrscheinlich geht das Naphtalin bei der Einwirkung der Chromsäuremischung eben so, wie unter dem Einflufs anderer Oxydationsmittel zuerst in Phtalsäure über; aber diese Säure wird, wie wir vor Kurzem durch einen directen Versuch gefunden haben, von der Chromsäuremischung aufserordentlich leicht, und bevor noch die Flüssigkeit in's Sieden kommt, zu Kohlensäure und Wasser oxydirt.

Die Unbeständigkeit des Naphtalinkernes bei der Oxydation kann als ein sehr characteristischer Unterschied der Naphtalinderivate von den Benzolderivaten angesehen werden.

Verdünnte Salpetersäure wirkt ebenfalls bei Siedhitze leicht auf das Methylnaphtalin ein, aber immer findet zuerst Nitrirung und dann erst Oxydation statt. Wir haben eine Säure von 1,4 spec. Gew. angewandt, welche mit dem 2fachen, 4fachen und 6fachen Volumen Wasser verdünnt war. Die Energie der Einwirkung war eine schwächere und die zur vollständigen Oxydation erforderliche Zeit eine längere, je verdünnter die Säure war; aber sonst waren die Erscheinungen dieselben und auch das Endproduct schien in allen Fällen dasselbe zu sein. Immer verwandelte sich der auf der Oberfläche schwimmende Kohlenwasserstoff zunächst in ein dickflüssiges rothbraunes Oel, welches zu Boden sank und bei längerem Kochen sich auflöste. Beim nachherigen Erkalten schied sich dann eine fast farblose Säure in undeutlichen Krystallen ab. Die Ausbeute an dieser Säure war im Verhältnifs zu der Menge des angewandten Kohlenwasserstoffs eine recht gute; aber sie besafs selbst nach oft wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und verdünntem Alkohol keinen constanten Schmelzpunkt, und Versuche, sie durch Darstellung des Calcium- und Baryumsalzes

zu reinigen, scheiterten an der leichten Löslichkeit und der geringen Krystallisationsfähigkeit dieser Salze. Beim Versuch, die Säure durch Sublimation zwischen Uhrschälchen zu reinigen, erhielten wir unter theilweiser Zersetzung derselben sehr schöne glänzende gelbe nadelförmige Krystalle, aber auch diese schmolzen nicht vollständig bei derselben Temperatur. Wir hielten es für ganz überflüssig, eine Substanz, welche so wenig Garantie für ihre Reinheit bot, zu analysiren. Alle unsere Beobachtungen scheinen aber den Schlufs zu rechtfertigen, dafs bei längerer Einwirkung von verdünnter Salpetersäure aus dem Methylnaphtalin ein Gemenge mehrerer Nitrosäuren entsteht. Unzweifelhaft würden wir über die Natur derselben Aufschlufs erhalten haben, wenn uns eine hinreichend grofse Menge davon zur Disposition gestanden hätte; die geringe Menge von reinem Kohlenwasserstoff, welche uns von den anderen Versuchen übrig geblieben war, reichte dazu aber lange nicht aus.

2) *Aethylnaphtalin*, $C^{12}H^{12} = C^{10}H^{7}.C^{2}H^{5}$.

Die Darstellung geschah genau so, wie die des Methylnaphtalins, nur dafs statt des Jodmethyls Bromäthyl angewandt wurde. Die Reaction trat in der Regel rascher ein und verlief augenscheinlich glatter. Die Ausbeute an Aethylnaphtalin war besser, es wurde nicht so viel Naphtalin regenerirt und in Folge davon blieb das erste rohe Destillat auch nach längerem Stehen flüssig. Bei der fractionirten Destillation erstarrten die zuerst übergehenden Portionen jedoch vollständig, während die höher siedenden flüssig blieben. Wegen der gröfseren Differenz der Siedepunkte war die Trennung des neuen Kohlenwasserstoffs von dem Naphtalin sehr viel leichter, und schon nach wenigen Destillationen erhielten wir eine nicht ganz unbeträchtliche Menge einer bei 251 bis 252° constant siedenden Flüssigkeit. 100 Grm.

Brommaphtalin liefern, wenn man alle Vorsichtsmafsregeln genau beobachtet, 15 bis 20 Grm. reines Aethylnaphtalin.

I. 0,2167 Grm. gaben 0,7301 CO^2 und 0,1600 H^2O.
II. 0,2178 Grm. gaben 0,7315 CO^2 und 0,1544 H^2O.
III. 0,2081 Grm. gaben 0,7043 CO^2 und 0,1612 H^2O.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C^{12}	144	92,31	91,88	91,60	92,30
H^{12}	12	7,69	8,20	7,87	8,60
	156.				

Das Aethylnaphtalin gleicht in seinen äufseren Eigenschaften vollständig dem Methylnaphtalin, und ist, wie dieses, ein wasserhelles, etwas dickflüssiges Liquidum. Es siedet constant bei 251 bis 252°, bleibt bei — 14° noch vollkommen flüssig und hat bei 10° das spec. Gew. 1,0184.

Aethylnaphtalinsulfosäure, $C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\SO^2HO\end{matrix}\right.$. — Das Aethylnaphtalin löst sich in dem gleichen Volum schwach rauchender Schwefelsäure mit Leichtigkeit auf. Das *Baryumsalz* der gebildeten Säure verhält sich genau eben so wie das der Methylnaphtalinsulfosäure und konnte nicht in gut krystallisirtem Zustande erhalten werden. Beim raschen wie beim langsamen Verdunsten schied es sich amorph oder fast amorph ab.

0,2867 Grm. des neben Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,1102 $BaSO^4$ = 0,06479 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$(C^{12}H^{11}SO^3)^2$	470	77,43	—
Ba	137	22,57	22,59
	607	100,00.	

Aethylnaphtalinsulfosaures Kupfer, $(C^{12}H^{11}SO^3)^2Cu + 2H^2O$, wurde durch genaue Zersetzung des Baryumsalzes mit Kupfervitriol erhalten. Es ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt in kleinen hübschen Blättchen von hellblaugrüner Farbe

mit 2 Mol. Krystallwasser. Ueber 100° verliert es das Wasser und nimmt eine tiefbraune Farbe an. Beim Verweilen an feuchter Luft aber zieht das wasserfreie Salz wieder Wasser an und färbt sich wieder grün.

0,3384 Grm. verloren bei 130° 0,0219 H^2O und gaben 0,047 CuO = 0,03753 Cu.

	Berechnet		Gefunden
$(C^{12}H^{11}SO^3)^2$	470	82,56	—
Cu	63,4	11,12	11,09
$2H^2O$	36	6,32	6,47
	569,4	100,00	

Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure und mit Brom verhält sich das Aethylnaphtalin genau so wie das Methylnaphtalin und liefert eben solche wenig gut characterisirte Substitutionsproducte.

Auch bei der Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Salpetersäure zeigt es dasselbe Verhalten, wie die Methylverbindung. Allem Anschein nach liefert es bei der Behandlung mit Salpetersäure sogar dasselbe Endproduct, wie das Methylnaphtalin.

Zur Kenntnifs einiger Zuckerarten (Glucose, Rohrzucker, Levulose, Sorbin, Phloroglucin);

von *H. Hlasiwetz* und *J. Habermann.*

Vor mehreren Jahren veröffentlichte der Eine von uns ein Verfahren, aus dem Milchzucker eine neue Säure zu gewinnen (diese Annalen CXIX, 281). Eine wässerige Lösung des Zuckers wurde in verschlossenen Gefäfsen bei 100° mit Brom behandelt und der entstandenen bromhaltigen Substanz

das Brom durch Silberoxyd wieder entzogen. Bei der näheren Untersuchung der so entstandenen Säure betheiligte sich L. Barth (diese Annalen CXXII, 96), und es wurde festgestellt, dafs sie die Formel $C_6H_{10}O_6$ besitzt und ihre Bildung wahrscheinlich durch das Zwischenglied $C_6H_{10}O_5Br_2$ zu Stande kommt, welches mit Silberoxyd sich in Bromsilber und die neue Säure umsetzt.

Schon damals vorgenommene Versuche, nach diesem Verfahren auch aus anderen Zuckerarten analoge Säuren zu erhalten, scheiterten daran, dafs in den meisten Fällen sich Bromwasserstoff bildet, der tiefere Zersetzungen zu humusartigen Producten veranlafst, von denen eine allenfalls nebenbei entstandene Säure zu trennen unmöglich war. Diese Säure aus dem Milchzucker, die isomer mit der Diglycoläthylensäure gefunden und deshalb Isodiglycoläthylensäure genannt wurde, blieb vereinzelt und ihre Constitution unerörtert. Gleichwohl konnte man annehmen, dafs auch andere Zuckerarten analoge Derivate zu geben im Stande wären, wenn man die Bedingungen entsprechend änderte. Der beim Milchzucker eintretende Vorgang hatte uns Interesse genug, Versuche dieser Art wieder aufzunehmen, von denen wir uns Erfahrungen versprachen, die geeignet sein könnten, neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der Zucker zu gewinnen. Bisher theilt man sie zunächst nach ihrer Fähigkeit oder Unfähigkeit, zu vergähren, in zwei Hauptklassen.

Es war darum wichtig, Repräsentanten jeder dieser Klassen der Untersuchung zu unterziehen, und zu ermitteln, ob die, nur erst beim Milchzucker gekannte Ueberführung in eine besondere Säure mit dieser Fähigkeit im Zusammenhange steht. Es hat sich in der That gezeigt, dafs die Gährungsfähigkeit auch parallel geht mit der Fähigkeit, eine solche Säure zu bilden, die noch den Kohlenstoffgehalt des

Zuckers unverändert besitzt; dafs aber schwer oder nicht gährende Zuckerarten in andere Säuren übergehen, die kohlenstoffärmer sind.

Wir beschreiben zunächst die höchst einfache Methode, nach welcher wir zu bestimmten Säuren aus den untersuchten Zuckerarten gelangt sind *).

Das beim Milchzucker befolgte Verfahren ist nur dahin abgeändert, dafs statt Brom Chlor angewendet und bei gewöhnlicher Temperatur in freilich viel längerer Zeit vollführt wurde, was dort Brom in der Hitze schnell bewirkte: die Bildung gechlorter Producte, welche durch Silberoxyd sich in Säuren verwandeln lassen oder an sich schon chlorhaltige Säuren sind.

Die ziemlich verdünnten Lösungen der oben genannten Zuckerarten wurden in retortenförmigen Gefäfsen, die mit ihrem zu einer Kugel ausgebauchten Halse nach Oben gekehrt waren, so lange mit Chlorgas behandelt, als noch eine Absorption wahrzunehmen war. Diese Behandlung mufs bei etwas gröfseren Mengen (wir wandten niemals unter 100 Grm. an) wenigstens 4 bis 5 Tage lang fortgesetzt werden. Die überschüssiges Chlor enthaltende Flüssigkeit wurde dann durch hindurchgesaugte Luft von diesem Chlorgehalt befreit, dann in einer Schale erwärmt und ein Schlamm von Silberoxyd so lange eingetragen, bis die Flüssigkeit neutral war.

*) Bald nach dem Erscheinen der Abhandlung über die Säure aus dem Milchzucker hat C. W. Blomstrand eine vorläufige Notiz veröffentlicht, in der er mittheilt, dafs er ähnliche Versuche, mit Brom und Wasser organische Substanzen zu oxydiren, angestellt habe (diese Annalen CXXIII, 248). Er kündigte auch sofort eine gröfsere Anzahl neuer Säuren an, die in solcher Weise aus Benzol, Toluol, Naphtalin, Phenylalkohol, Mannit, Zucker, Glycerin und Harnsäure entstehen. Da er indessen seit 8 Jahren keine dieser Säuren näher beschrieben hat, so schien es uns nicht geboten, die Ausführung und Ausdehnung unserer Versuche länger zu verschieben.

Dann wurde schnell filtrirt, mit siedendem Wasser lange nachgewaschen; die Filtrate, die in der Regel sich bald von reducirtem Silber zu trüben und zu bräunen beginnen, sofort mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelsilber abfiltrirt und die meistens ganz wasserklare Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt.

So weit war das Verfahren bei allen angewandten Zuckerarten dasselbe.

I. Traubenzucker.

Bildung der Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$. — Es gelingt nicht, das nächste Product der Chlorung des Traubenzuckers zu isoliren und rein darzustellen. Die Zuckerlösung ist bei einer selbst 8 bis 10 Tage fortgesetzten Chlorung, nachdem man Luft durch dieselbe aspirirt hat, vollständig wasserklar und farblos. Erhitzt man sie, so beginnt sie sich zu färben und wird während des Siedens tief braun. Verdampft man sie unter der Luftpumpe, so kann man einen sehr sauren, fast ungefärbten Syrup erhalten, der jedoch nach kurzer Zeit sich unter Salzsäurebildung von selbst zersetzt. Dabei wird er dunkler und endlich ganz schwarz. Eine vom überschüssigen Chlor befreite gechlorte Zuckerlösung enthält niemals größere Mengen freier Salzsäure, in keinem Falle so viel, als sie enthalten müßte, verdrängte das Chlor Wasserstoff aus dem Zucker unter Salzsäurebildung. Beim Erwärmen giebt Ammoniak fast gar keine Salmiaknebel, und man muß lange Zeit destilliren, bevor das Destillat eine irgend erhebliche Silberreaction zeigt.

Nach mehreren mißglückten Proben wurde es aufgegeben, diese chlorhaltige Verbindung abzuscheiden, und ihre Lösung wurde weiter mit Silberoxyd zersetzt. Man beobachtet hierbei, daß die ersten Parthien des Silberschlammes, die man einträgt, Chlorsilber geben, welches, so lange die

Flüssigkeit noch sehr sauer ist, schwer und käsig am Boden liegt, während die Flüssigkeit sofort klar wird. In dem Maſse, als die Flüssigkeit sich der Sättigung nähert, klärt sie sich weniger schnell und bleibt milchig. Ist die Sättigung endlich eingetreten, so sinkt der bis dahin sehr voluminöse graue käsige Schlamm zusammen und wird braun. Nun reagirt die Flüssigkeit auf Lackmuspapier nicht mehr; man filtrirt sie schnell und verfährt wie oben gesagt. Die ziemlich concentrirte Lösung der so erhaltenen freien Säure wurde partienweise mit den kohlensauren Salzen des Calciums, Baryums, Cadmiums und des Zinks gesättigt. Es zeigte sich, dafs die Calcium- und die Baryumverbindung am Geeignetsten seien, um die Säuren zu reinigen. Nach mehreren Tagen findet man, dafs die syrupöse Lauge des Kalksalzes krümliche Krystalle anzusetzen beginnt. Einmal begonnen schreitet die Krystallisation rasch fort, und das Ganze wird in der Regel zu einem weichen Krystallbrei. Manchmal indessen stehen solche Lösungen mehrere Wochen lang, ohne Krystalle zu bilden. Oefteres Verdünnen der eingedickten Laugen und Kratzen an den Gefäfswänden beschleunigt meistens den Procefs. Schliefslich wird der Krystallbrei zwischen Leinwand in einer Schraubenpresse von der Mutterlauge befreit, dann mit Thierkohle entfärbt und umkrystallisirt. Die Salze reinigen sich leicht, und es ist besonders für das Kalksalz charakteristisch, dafs es in Gruppen verwachsener Wärzchen, die aus feinen Nadeln bestehen, krystallisirt und während des Krystallisirens Rinden bildet, die von den Gefäfswänden sich losbiegend aus der Flüssigkeit herauswachsen.

Das reine *Kalksalz* bildet unter dem Mikroscop zerdrückt prismatische Nadeln. Es ist in kaltem Wasser nicht allzu löslich, leicht jedoch beim Erwärmen. Im feuchten Zustande hat es eine Neigung zu schimmeln. Es enthält Krystallwasser, welches beim Erwärmen bis 120° vollständig entwichen ist.

Die Analyse führte zur Formel $C_6H_{11}CaO_7$ *).

I. 0,0558 Grm. Substanz gaben 0,669 Kohlensäure und 0,2512 Wasser.

II. 0,3904 Grm. Substanz gaben 0,4758 Kohlensäure und 0,1769 Wasser.

III. 0,2944 Grm. Substanz gaben 0,0947 schwefelsauren Kalk.

IV. 0,5973 Grm. Substanz verloren bei 120° 0,0457 Wasser.

Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_6	33,5	32,99	33,24	—	—
H_{11}	5,1	5,06	5,03	—	—
Ca	9,3	—	—	9,46	—
O_7	52,1	—	—	—	—
	100,0				
H_2O	7,7	—	—	—	7,6.

Bleisalz. — Es ist ein kreideweifser voluminöser Niederschlag, den basisch-essigsaures Bleioxyd in einer Lösung des Kalksalzes hervorbringt. (Eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd fällt die Lösung des Kalksalzes nicht.) Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° C. ist seine Zusammensetzung $C_6H_8\overset{''}{Pb}_2O_7$.

I. 0,542 Grm. Substanz gaben 0,230 Kohlensäure und 0,068 Wasser.

II. 0,969 Grm. Substanz gaben 0,4062 Kohlensäure und 0,117 Wasser.

III. 0,3537 Grm. Substanz gaben 0,2592 Bleioxyd.

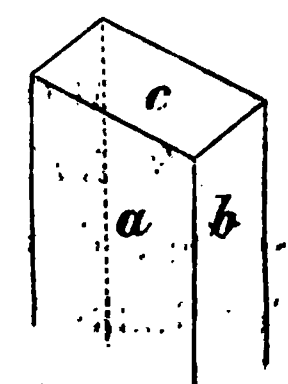
Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
C_6	11,88	11,57	11,44	—
H_8	1,32	1,39	1,34	—
$\overset{''}{Pb}_2$	68,31	—	—	68,02
O_7	18,49	—	—	—
	100,00.			

Das Bleisalz diente dazu, die freie Säure mit Schwefelwasserstoff abzuscheiden, welche wir *Gluconsäure* nennen

*) Ca = 20.

wollen (conform der Benennung Lactonsäure für die Säure aus dem Milchzucker). Ihre so erhaltene farblose Lösung wurde unter der Luftpumpe eingedampft. Die Gluconsäure ist ein fast farbloser Syrup (nach 3 Monate langem Stehen wenigstens hatte sich noch keine Krystallisation gezeigt). Sie schmeckt stark und angenehm sauer, ist in starkem Weingeist unlöslich; ihre wässerige Lösung wird von Metallsalzen nicht gefällt; sie reducirt eine Fehling'sche Kupferlösung wie Traubenzucker.

Barytsalz. — Durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten. Es bildet prismatische Krystalle mit schiefer Abstumpfungsfläche *c*. Diese Fläche *c* ist nur sehr klein und ziemlich stark gekrümmt, so dafs ihre Neigung gegen die Prismenflächen nicht bestimmt werden konnte. $a : b = 76^0 25'$.



Die Analysen ergaben die Formel $C_6H_{11}BaO_7 + 3HO$ *).

I. 0,2866 Grm. Substanz gaben 0,2858 Kohlensäure und 0,1165 Wasser.

II. 0,3889 Grm. Substanz gaben 0,1732 schwefelsauren Baryt.

III. 0,7535 Grm. verloren bei 120° 0,0698 Wasser.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_6	27,32	27,27	—	—
H_{11}	4,17	4,51	—	—
Ba	26,00	—	26,18	—
O_7	42,51	—	—	—
	100,00			
$1^1/_2 H_2O$	9,64	—	—	9,42.

Cadmiumsalz. — Aus freier Säure mittelst kohlensauren Cadmiumoxyds erhalten. Es ist nicht krystallisirt. Die ziemlich concentrirte Lösung wurde mit Alkohol gefällt. Die

*) Ba = 68,5.

weifsen Flocken getrocknet gaben zerrieben ein weifses Pulver.

0,4201 Grm. bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,4842 Kohlensäure und 0,1648 Wasser.

$C_6H_{11}CdO_7$		Gefunden
C	28,68	28,19
H	4,38	4,36.

Gluconsäure-Aethyläther-Chlorcalcium. — Diese gut krystallisirende Verbindung entsteht, wenn man auf Gluconsäure das Verfahren anwendet, nach welchem Heintz den Aether der Zuckersäure dargestellt hat. Das Kalksalz wird mit absolutem Alkohol zu einem Schlamm zerrieben und in denselben trockenes salzsaures Gas geleitet. Nach kurzer Zeit löst sich das Salz, bald darauf trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich weiterhin eine ansehnliche Menge kleiner, völlig farbloser Krystalle der neuen Verbindung aus. Zwischen Leinwand in einer Schraubenpresse abgeprefst und unter der Luftpumpe getrocknet gaben sie Zahlen, welche zur Formel $C_8H_{11}(C_2H_5)O_7 + CaCl$ führen.

I. 0,364 Grm. Substanz gaben 0,456 Kohlensäure und 0,1893 Wasser.

II. 0,3747 Grm. Substanz gaben 0,0946 schwefelsauren Kalk.

III. 0,4922 Grm. Substanz gaben 0,2558 Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C_8	34,34	34,17	—	—
H_{16}	5,72	5,78	—	—
Ca	7,15	—	7,42	—
Cl	12,70	—	—	12,84
O_7	40,09	—	—	—
	100,00.			

Gluconsäure-Aethyläther. — Aus der eben beschriebenen Verbindung wird dieser Aether erhalten, wenn man die concentrirte wässerige Lösung derselben mit etwas Alkohol und einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron ver-

setzt, das Ganze unter der Luftpumpe verdunstet, den Rückstand in wenig Alkohol aufnimmt und mit Aether behandelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt der Gluconsäure-Aethyläther in seideglänzenden, wavellitartig gruppirten Nadeln.

Die Salze der Gluconsäure mit den Alkalien und Ammonium wurden nicht krystallisirt erhalten.

Bei der Darstellung der Gluconsäure nach dem oben beschriebenen Verfahren findet sich immer noch ein Theil Zucker unzersetzt, der in den Mutterlaugen des rohen Kalksalzes bleibt. Man kann zweckmäfsig die Laugen mit Weingeist ausfällen, das gefällte Kalksalz in das Bleisalz, dieses in die freie Säure verwandeln und aus derselben mittelst kohlensauren Baryts das Barytsalz darstellen, welches noch besser und schöner krystallisirt, als das Kalksalz. Bei recht langsamer Krystallisation erhielten wir voluminöse Krystalle von 3 bis 4 MM. Durchmesser.

II. *Rohrzucker.*

Diese Zuckerart verhält sich, behandelt man sie wie den Traubenzucker, mit Chlor u. s. w. genau so, wie dieser selbst. Man erhält eine Säure identisch mit der Gluconsäure.

Das Kalksalz derselben gab folgende Zahlen :

I. 0,4246 Grm. bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,5154 Kohlensäure und 0,1928 Wasser.

0,4246 Grm. derselben Substanz gaben 0,1345 schwefelsauren Kalk.

II. 0,3285 Grm. Substanz gaben 0,1035 Grm. schwefelsauren Kalk.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C_6	33,48	33,11	—
H_{11}	5,12	5,05	—
Ca	9,35	9,32	9,27
O_7	52,05		
	100,00.		

Ueberdiefs wurde die freie Säure und das Barytsalz dargestellt. Ein Vergleich mit den Präparaten aus dem Traubenzucker liefs keinen Zweifel über die Identität.

Nach diesen Erfahrungen war nun zu versuchen, wie sich andere, mit dem Traubenzucker isomere Zuckerarten verhalten.

Wir konnten bis jetzt nur über zwei solche, die Levulose (Fruchtzucker) und das Sorbin verfügen. Das erhaltene Resultat macht es wünschenswerth, auch die anderen in dieser Richtung zu untersuchen.

III. *Sorbin.*

Eine Sorbinlösung von der Concentration 1 : 7 absorbirt rascher das Chlor, als eine Traubenzuckerlösung. Als die gechlorte Flüssigkeit wie früher mit Silberoxyd gesättigt wurde, trübte sich das Filtrat viel mehr, als bei den früheren Zuckerarten. Die durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung der freien Säure schien schon dem Geschmack nach von gröfserer Acidität, und als sie mit kohlensaurem Kalk gesättigt wurde, entstand ein hübsches, drusig verwachsenes Kalksalz, viel schwerer löslich als der gluconsaure Kalk, und nach dem Entfärben mit Kohle hübsche, sternförmig gruppirte Aggregate bildend. Die Analyse zeigte sofort, dafs es *glycolsaurer Kalk* ($C_2H_3CaO_3$) *) war.

I. 0,3829 Grm. Substanz gaben 0,3552 Kohlensäure und 0,113 Wasser.

II. 0,2015 Grm. Substanz gaben 0,1425 schwefelsauren Kalk.

III. 0,3945 Grm. Substanz gaben 0,3629 Kohlensäure, 0,115 Wasser und 0,2794 schwefelsauren Kalk.

IV. 0,8478 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0,241 Wasser.

V. 0,8168 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0,2325 Wasser.

---

*) Ca = 20.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_2	25,26	25,30	—	25,31
H_3	3,16	3,38	—	3,24
Ca	21,05	—	20,80	20,85
O_3	50,53	—	—	—
	100,00.			
$2 H_2O$	27,5	28,4	28,4	—

Wir waren vergeblich bemüht, aufser der gebildeten Glycolsäure noch ein Product aufzufinden, welches etwas Anderes gewesen wäre als eine gewisse, der Zerlegung entgangene Menge dieses Zuckers. Der Vorgang, auf den wir am Schlusse zurückkommen, verläuft also in gänzlich verschiedener Weise wie bei den anderen Zuckerarten.

IV. *Levulose.*

Die Levulose zersetzt sich bei der Einwirkung des Chlors *ganz in derselben Weise, wie das Sorbin.*

Das aus dem Silbersalz dargestellte Kalksalz der gebildeten Säure erwies sich identisch mit dem vorigen; es war glycolsaurer Kalk.

I. 0,280 Grm. Substanz gaben 0,2598 Kohlensäure und 0,084 Wasser.

II. 0,295 Grm. Substanz gaben 0,2095 schwefelsauren Kalk.

III. 0,798 Grm. Substanz verloren bei 110° C. 0,230 Wasser.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_2	25,26	25,30	—
H_3	3,16	3,32	—
Ca	21,05	—	20,9
O_3	50,53	—	—
	100,00.		
$2 H_2O$	27,5	28,82	—

Das Kalksalz gab in seiner wässerigen Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd auch das für die Glycolsäure characteristische Silbersalz, welches sich schnell

in glänzenden Blättchen ausscheidet, wenn die Flüssigkeiten genügend concentrirt sind.

V. *Glycerin.*

Ueber das Verhalten des Hauptrepräsentanten zuckerartiger Alkohole von niederem Kohlenstoffgehalt, des Glycerins, gegenüber der Einwirkung eines Halogens bei Gegenwart von Wasser liegt schon eine Beobachtung von Barth vor (Sitzungsberichte d. Wiener Acad., Bd. XLVI).

Er fand, dafs das Glycerin unter denselben Umständen, unter denen aus Lactose Lactonsäure entsteht, zu Glycerinsäure oxydirt wird, und er drückt den Vorgang durch die Gleichung aus :

$$C_3H_8O_3 + Br_4 + H_2O = C_3H_6O_4 + 4HBr.$$

Herr Kachler hat im hiesigen Laboratorium noch einen Versuch angestellt, auf das Glycerin in verdünnter wässeriger Lösung Chlor bei gewöhnlicher Temperatur einwirken zu lassen.

Es hat sich gezeigt, dafs unter Bildung von viel Salzsäure zunächst ein chlorhaltiges Product entsteht, welches sich durch Aether zum kleinen Theil aus der vom überschüssigen Chlor befreiten Flüssigkeit ausziehen läfst.

Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt dieses Product als ein etwas gefärbtes Oel, welches sich, als es zum Zwecke der Reinigung zu destilliren versucht wurde, unter Salzsäureentwickelung gröfstentheils zersetzte.

Die mit Aether behandelte gechlorte Glycerinlösung färbt sich beim Eindampfen, und bringt man sie dadurch auf ein kleines Volumen, so befindet sich in ihr neben viel Salzsäure Glycerinsäure.

Silberoxyd giebt Chlorsilber und die Lösung des Silbersalzes, aus welcher die freie Säure und schliefslich das Kalk-

salz dargestellt wurde, welches leicht als das der Glycerinsäure zu bestätigen war.

0,7590 Grm. lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen bei 140° 0,0950 Wasser und gaben 0,3593 schwefelsauren Kalk.

	$C_3H_5CaO_4 + H_2O$	Gefunden
Ca	13,98	13,92
H_2O	12,59	12,51.

Es ist zu vermuthen, daſs das mit Aether ausziehbare Product Bichlorglycerin war, und die Glycerinsäure durch Umsetzung dieses Zwischengliedes entstand :

Glycerin	Chlorproduct	Glycerinsäure.
$CH_2.OH$	CCl_2OH	$COOH$
$CH.OH$	$CH OH$	$CHOH$
$CH_2.OH$	CH_2OH	CH_2OH

Dieser Versuch veranlaſste auch, das Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$, welches seinen bisher gekannten Eigenschaften nach die Natur eines Glycerins oder zuckerartigen Alkohols zeigt, derselben Behandlungsweise zu unterwerfen und zu ermitteln, ob es nach Art des Glycerins eine normale Carbonsäure, oder eine der Gluconsäure ähnliche Verbindung giebt, oder aber ob es vielleicht, wie die der Gährung widerstehenden Zuckerarten, ganz gespalten wird.

VI. *Phloroglucin.*

Eine Lösung von Phloroglucin, die so verdünnt ist, daſs in der Kälte nichts herauskrystallisirt, verschluckt lange Zeit Chlorgas, ohne daſs etwas unabsorbirt entweicht. Nach einigen Stunden entstanden dünne Krystallhäute, aus feinen losen Nädelchen bestehend, die bei weiterem Einleiten wieder verschwanden. Die früher etwas gefärbte Lösung entfärbte sich zuletzt und bald darauf wurde kein Chlor mehr aufgenommen. Die Flüssigkeit, aus der das überschüssige Chlor durch Luft entfernt war, besaſs einen, besonders beim Erwärmen hervortretenden, zu Thränen reizenden Geruch.

Dampft man sie ein, so entweicht Salzsäure und zuletzt wird fast Alles unter Entwickelung dieses stechenden Geruches flüchtig. Man behält nur eine unverhältnifsmäfsig geringe Menge eines sauren braunen Syrups. Dieses nächste chlorhaltige Product löst sich auch grofsentheils in Aether, mit dem man die gechlorte Phloroglucinlösung schüttelt. Es wurde einmal die gechlorte Flüssigkeit, ohne weitere Vorbereitung, als dafs das überschüssige Chlor verjagt wurde, in der Hitze mit Silberoxyd behandelt. Bei einem zweiten Versuch wurde das chlorhaltige Product mit Aether ausgezogen.

Bei der Absättigung mit Silberoxyd entstand Anfangs viel Chlorsilber; später, als die Flüssigkeit aufhörte sehr sauer zu reagiren, fing sie an zu schäumen; bald darauf wurde sie bei neuem Silberoxydzusatz neutral und der ganze Inhalt der Schale, bis dahin grau, wurde schwarzbraun, zum Zeichen, dafs das Silberoxyd im Ueberschufs war. Die fast siedende Flüssigkeit wurde rasch filtrirt und das sich bald trübende Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vom Schwefelsilber ablaufende Flüssigkeit liefs sich unter Entwickelung saurer Dämpfe total verflüchtigen. Es fand sich auch, dafs die etwas concentrirte wässerige Lösung des Products von demselben durch Aether ganz befreit werden kann, und es wurde daher, nachdem eine geringe Färbung durch Kohle weggenommen worden war, mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und die letzten Reste auf dem Wasserbade verjagt. Die hinterbleibende, kaum gefärbte, brennend saure, dünnölige Flüssigkeit wurde zuerst probeweise, dann der ganzen Menge nach durch Destillation gereinigt. Es ging bis auf eine Spur eines braunen Rückstandes Alles als wasserhelle Flüssigkeit über, wobei das Thermometer zuletzt bis auf 185 bis 188^0 gestiegen war. Bei einer Rectification wurde die Vorlage gewechselt, als der Siedepunkt 185^0 er-

reicht hatte. Die bis dahin abgegangenen Partien enthielten noch viel Wasser. Die Partie, die über 185⁰ überging, war eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit von stechend saurem Geschmack, auf die Haut gebracht ein Brennen verursachend, kalt fast geruchlos, beim Erwärmen sehr sauer riechend, in Wasser zuerst ölig untersinkend, in gröfseren Mengen Wasser löslich. Die wässerige Lösung löste Metalloxyde und kohlensaure Salze mit Leichtigkeit, und es war leicht, eine Anzahl gut krystallisirender Salze daraus darzustellen. Die Analyse dieser Salze zeigte, dafs die Säure nichts Anderes war als *Dichloressigsäure.*

Es ist klar, dafs es ganz unnöthig ist, diesen Umweg zu machen, um die Dichloressigsäure aus dem gechlorten Phloroglucin zu isoliren. Sie läfst sich, wie schon erwähnt, direct mit Aether ausziehen, und ist, wie wir fanden, ganz identisch mit der Säure, die wir so erhielten.

Ammonsalz. — Die ölige Säure in Aetzammoniak gelöst gab beim freiwilligen Verdunsten salpeterähnliche, strahlige, sehr lösliche Krystalle.

Kalksalz. — Aus der bis zum dünnen Syrup abgedampften Lösung krystallisirten Anfangs kleine Büschel feiner Nadeln, später erstarrte die ganze Flüssigkeit strahlig. Abgeprefst, zerrieben und getrocknet gab sie bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,3212 Grm. Substanz gaben 0,1437 schwefelsauren Kalk.

II. 0,3022 Grm. Substanz gaben 0,1892 schwefelsauren Kalk.

	Berechnet für $C_4HCl_2O_4Ca$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ca	13,51	13,16	13,51

Barytsalz. — Kleine concentrische, wavellitähnlich gruppirte Krystalle.

0,3693 Grm. Substanz gaben 0,2185 schwefelsauren Baryt.

Berechnet für $C_2HCl_2O_2Ba$		Gefunden
Ba	34,86	34,77

Cadmiumsalz. — Es trocknet gummiartig ein.

Kupfersalz. — Es bildet sehr schöne, rhombische, lichtblaue Krystalle.

Bleisalz. — Mit Bleiglätte dargestellt. Die farblose Lösung bekommt beim Eindampfen irisirende Häute, und ein Theil des Salzes setzt sich amorph, gummiartig am Boden der Schale ab. Die Flüssigkeit davon abgegossen und weiter concentrirt erstarrt beim Erkalten zu einem Brei feiner Nadeln.

Silbersalz. — Feuchtes Silberoxyd wurde in der wässerigen Lösung der Säure gelöst. Das Filtrat krystallisirt bald in Blättern, ähnlich denen des essigsauren Silbers. Es ist ziemlich lichtbeständig und zersetzt sich schon im Wasserbade völlig, unter Hinterlassung von Chlorsilber.

I. 0,4752 Grm. Substanz gaben 0,1776 Kohlensäure, 0,0210 Wasser und 0,291 Chlorsilber.

II. 0,5204 Grm. Substanz gaben 0,2030 Kohlensäure und 0,0222 Wasser.

III. 0,2818 Grm. Substanz gaben 0,174 Chlorsilber.

IV. 0,3205 Grm. Substanz gaben bei der Bestimmung des Chlors nach der Methode von Carius 0,382 Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_2	10,15	10,19	10,64	—	—
H	0,43	0,49	0,47	—	—
Cl_2	30,08	—	—	—	29,49
Ag	45,75	46,07	—	46,46	—
O_2	13,59	—	—	—	—
	100,00.				

Im Uebrigen fanden sich die Angaben Hugo Müller's (diese Annalen CXXXIII, 156) und Maumené's (Centralbl. 1864, S. 982) über die Dichloressigsäure bestätigt.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen dürften geeignet sein, über die Natur dieser Zuckerarten etwas näher zu orientiren.

Wir sehen zunächst, dafs dieselbe Reaction und Behandlungsweise beim Traubenzucker ganz anders verläuft, wie bei seinem nächsten Verwandten, dem Fruchtzucker, und dem diesem isomeren Sorbin. Der Traubenzucker wird oxydirt; seine Kohlenstoffkette bleibt unversehrt, es wird nur noch Sauerstoff angelagert und es entsteht eine neue Säure. Der Fruchtzucker und das Sorbin dagegen werden total zersetzt, die Kohlenstoffketten gesprengt; es entstehen drei symmetrische Trümmer, die durch Oxydation in Glycolsäure verwandelt erscheinen.

Ganz analog zerfällt das Phloroglucin; seine Bruchstücke nehmen die Form der Bichloressigsäure an.

Sehen wir von den Zwischenproducten ab, und reduciren den Procefs auf seine einfachste Form, so haben wir in den vier Fällen:

$$\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Lactose}} {}^{*)} + O = \underbrace{C_6H_{10}O_6}_{\text{Lactonsäure.}}$$

$$\underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Glucose}} + O = \underbrace{C_6H_{12}O_7}_{\text{Gluconsäure.}}$$

$$\underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Levulose u. Sorbin}} + 3\,O = \underbrace{3(C_2H_4O_3)}_{\text{Glycolsäure.}}$$

$$\underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} + 3\,H_2O = \underbrace{3\,C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}}$$

---

*) Die ältere Formel des Milchzuckers, $C_6H_{10}O_5$, ist hier nur gebraucht, um den Parallelismus der Reaction anschaulicher zu machen.

Ist der Milchzucker isomer mit dem Rohrzucker, also $C_{12}H_{22}O_{11}$, so geht der Bildung der Säure offenbar eine Wasserabspaltung voraus, so wie auch aus dem Rohrzucker, wenn er, wie es der Fall ist, Gluconsäure liefert, zuerst Traubenzucker entsteht.

Es ist schon hervorgehoben worden, dafs bei der Chlorung des Traubenzuckers eine Substitution des Chlors für Wasserstoff in seinem Molecul nicht wohl annehmbar erscheint.

Das Chlor (oder Brom, wie bei der Bildung der Lactonsäure aus Lactose) kann nur addirt werden, und die Säure entsteht vermittelst eines chlorhaltigen Zwischenproductes, wenn gleich sich dieses nicht rein abscheiden läfst.

Ein Beispiel ähnlicher Art unter den Säuren liefert die Fumarsäure:

$$\underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Fumarsäure}} + 2Br = \underbrace{C_4H_4O_4Br_2}_{\text{Bibrombernsteinsäure}}; \text{ daraus } \underbrace{C_4H_4O_5}_{\text{Aepfelsäure.}}$$

$$\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Lactose}} + 2Br = \underbrace{C_6H_{10}O_5Br_2}_{\text{Bromlactose}}; \text{ daraus } \underbrace{C_6H_{10}O_6}_{\text{Lactonsäure.}}$$

$$\underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Glucose}} + 2Cl = \underbrace{C_6H_{12}O_6Cl_2}_{\text{Chlorglucose}}; \text{ daraus } \underbrace{C_6H_{12}O_7}_{\text{Gluconsäure.}}$$

Diese Zuckerarten wären demnach in ihrer Weise ungesättigte Verbindungen, und für den Traubenzucker weifs man in der That durch Linnemann, dafs er direct H_2 aufnehmen und in Mannit übergehen kann.

Die Gluconsäure, $C_6H_{12}O_6 . O$, ist offenbar dem Mannit, $C_6H_{12}O_6 . H_2$, parallel und enthält den Sauerstoff an derselben Stelle, wie der Mannit den Wasserstoff *). Sie unterscheidet sich dadurch von der Mannitsäure v. Gorup's, mit der sie isomer ist, die den Sauerstoff an anderer Stelle enthalten mufs. Berücksichtigt man zunächst die am Meisten characteristische Spaltung des Glucosemole-

*) Der Mannit wird in wässeriger Lösung von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht angegriffen. Nach fünftägiger Einwirkung wurde fast die ganze angewendete Zuckermenge wieder erhalten.

culs in Alkohol und Kohlensäure bei der Gährung, so könnte man sich seine Structur vorstellen wie folgt:

$$\begin{array}{ccc} HO.H_2C & & CH_2OH \\ | & & | \\ HO.HC & & CHOH \\ | & & | \\ HOC & = & COH. \end{array}$$

Bei der Gährung sättigen sich die zwei untersten C-Atome mit dem (eingeklammerten) Sauerstoff und der Rest giebt geradeauf 2 Molecule Alkohol:

$$\underbrace{\begin{array}{ccc} HO.H_2C & & CH_2OH \\ | & & | \\ H(O)HC & & CH(O)H \\ | & & | \\ H(O)C & = & C(O)H \end{array}}_{\text{Glucose}} = 2\,C\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right. + 2\left(\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_3 \end{array}\right).$$

Die Gegenwart der Aldehydgruppe COH würde zum Anderen die Reductionswirkungen der Glucose, kurz, ihr in manchen Stücken aldehydartiges Verhalten erklären.

Die Formel entspräche ferner der durch Schützenberger und Naudin ermittelten Thatsache, dafs bei der Behandlung der Glucose mit Essigsäureanhydrid sich nur 4 Molecule Acetyl an die Stelle des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe einführen lassen.

Endlich gestattet sie eine Einsicht in den Vorgang bei der Bildung der Gluconsäure.

Nascirender Wasserstoff hebt die doppelte Bindung der untersten Kohlenstoffatome auf, und es entsteht, indem er sich anlagert, Mannit. In gleicher Weise heftet sich an dieser Stelle freies Chlor an, und giebt das angenommene intermediäre Chlorproduct; aus diesem entsteht schliefslich durch Auswechselung gegen den Sauerstoff des Silberoxyds die Gluconsäure. Man hat dann für diese drei Derivate der Glucose:

$$\underbrace{\begin{array}{ccc} HOH_2C & & CH_2OH \\ | & & | \\ HOHC & & CHOH \\ | & H\;H & | \\ HOC & — & COH \end{array}}_{\text{Mannit, } C_6H_{14}O_6.} \qquad \underbrace{\begin{array}{ccc} HOH_2C & & CH_2OH \\ | & & | \\ HOHC & & CHOH \\ | & Cl\;Cl & | \\ HOC & — & COH \end{array}}_{\text{Chlorglucose, } C_6H_{12}O_6.Cl_2.} \qquad \underbrace{\begin{array}{ccc} HOH_2C & & CH_2OH \\ | & & | \\ HOHC & & CHOH \\ | & O & | \\ HOC & \triangle & COH \end{array}}_{\text{Gluconsäure, } C_6H_{12}O_7.}$$

Wird der Mannit oxydirt, so entsteht die der Gluconsäure isomere Mannitsäure, die ihrestheils ein Uebergangsglied zur Zuckersäure darstellt :

```
HOH₂C      CH₂OH    HOOC       CH₂OH    HOOC       COOH
  |          |        |          |        |          |
HOHC       CHOH     HOHC       CHOH     HOHC       CHOH
  |   H H    |        |   H H    |        |   H H    |
HOC  ———   COH      HOC  ———   COH      HOC  ———   COH
```

Mannit, $C_6H_{14}O_6$. Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$. Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Mit dieser Formulirung steht auch die bisherige Auffassung der Mannitsäure als einbasischer sechsatomiger, und die der Zuckersäure als zweibasischer sechsatomiger Säure im Einklange. Beide Säuren sind Carbonsäuren. Die Gluconsäure dagegen, so wie die in analoger Weise gebildete Lactonsäure enthalten die Carboxylgruppe gar nicht; *sie gehören einer besonderen Gruppe von Säuren an*, die am Nächsten der Gruppe der Aldehydoxydsäuren steht *). Die Basicitätsverhältnisse der Gluconsäure sollen gelegentlich noch genauer untersucht werden.

Das Bleisalz zeigt, dafs 4 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt werden können. Die anderen analysirten Salze weisen für die Gruppe C_6 nur den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Metall aus. Es mufs indessen bemerkt werden, dafs die Lösungen dieser Salze eine entschieden saure Reaction auf Lackmus zeigen.

Bestätigen sich die hier angegebenen Formeln für die Glucose und die Gluconsäure, so würden diesen entsprechend die Lactose und die Lactonsäure durch die folgenden ausgedrückt werden können :

```
HHC  —  CHOH          HHC  —  CHOH
  |       |             |       |
HOHC    CHOH          HOHC    CHOH
  |       |             |   O   |
HOC  =  COH           HOC  /_\  COH
```

Lactose, $C_6H_{10}O_5$. Lactonsäure, $C_6H_{10}O_6$.

---

*) Vgl. Wichelhaus, über die Ketonsäuren, diese Ann. CLII, 257.

Eine von der Glucose und Lactose wesentlich verschiedene Structur müfste dagegen die Levulose und das Sorbin besitzen, deren Molecule bei der Einwirkung des Chlors ganz zerrissen werden. Es ist gezeigt, dafs aus den drei Bruchstücken, deren jedes $C_2H_4O_2$ ist, Glycolsäure wird, wenn man die nächsten Producte der Einwirkung des Chlors mit Silberoxyd behandelt.

Die Structur eines Zuckers, aus welcher sich diese Zersetzung erklärt, läfst sich auf die Annahme bauen, dafs sich 3 Molecule Glycol unter Elimination von 6 Atomen Wasserstoff condensiren. Daraus würde hervorgehen :

$$\underbrace{\begin{matrix} HOH_2C & & CH_2OH \\ | & & | \\ HOH_2C & & CH_2OH \\ & & \\ HOH_2C & - & CH_2OH \end{matrix}}_{\text{3 Molecule Glycol.}} - H_6 = \underbrace{\begin{matrix} HOHC & - & CHOH \\ | & & | \\ HOHC & & CHOH \\ | & & | \\ HOHC & - & CHOH \end{matrix}}_{C_6H_{12}O_6.}$$

Mit der Glucose und Lactose verglichen hätten hier alle Kohlenstoffatome die gleiche Bindung, 1 : 1, während bei den oben genannten Zuckern 2 Atome Kohlenstoff durch doppelte Bindung verknüpft sind. Darin liefse sich ein Grund für ihre gröfsere Widerstandsfähigkeit bei der gleichen Reaction sehen. Die Gruppe

$$\begin{matrix} HOHC & - & CHOH \\ \cdots\cdots | \cdots\cdots & & \cdots\cdots | \cdots\cdots \\ HOHC & & CHOH \\ \cdots\cdots | \cdots\cdots & & \cdots\cdots | \cdots\cdots \\ HOHC & - & CHOH \end{matrix}$$

zerfällt jedoch bei der Einwirkung des Chlors nach der Richtung der punktirten Striche in drei symmetrische Theile, welche die Lagerung eines Glycolsäurealdehyds annehmen würden $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COH. \end{matrix}$

Hierzu addirt sich das Chlor, die intermediäre Verbindung $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CCl_2OH \end{matrix}$ bildend, welche weiterhin durch Silberoxyd in $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$, Glycolsäure, übergeht.

Es wird also, und es ist diese Beobachtung schon hervorgehoben worden, bei der Spaltung auch dieser Zuckerarten keine Salzsäure gebildet. Wären die Bruchstücke $C_2H_4O_2$, Essigsäure, so könnte die Glycolsäure nicht ohne das Zwischenglied der Monochloressigsäure, also nicht ohne gleichzeitige Bildung von Salzsäure entstehen.

Baeyer, der zuletzt die Bildung des Zuckers in den Pflanzen und sein Zerfallen bei der Gährung in geistvollster Weise interpretirt hat (Berichte d. deutschen chem. Ges. 1870, 63), leitet die im Vorstehenden gegebene Formel aus der Condensation des Formaldehyds ab.

„Der Formaldehyd hat nach Hofmann's Untersuchungen in Gasform die Zusammensetzung COH_2, aber nichts hindert, ihn in wässeriger Lösung als $CH_2(OH)_2$ anzusehen. Wenn man nun annimmt, dafs je ein OH eines Moleculs mit je einem H eines anderen Wasser bildet, und dafs die dadurch frei gewordenen C-Affinitäten sich mit einander verbinden, so bekommt man bei 6 Moleculen folgende Gleichung :

$$6CH_2(OH)_2 - 5H_2O = C(OH)_2H.C(OH)H.C(OH)H.C(OH)H.C(OH)H.C(OH)H_2.$$

„Nimmt man dann noch ein Wasser fort, indem man aus der Gruppe $C(OH)_2$ am linken Ende eins austreten läfst, oder durch Condensation der beiden Endglieder einen Ring bildet, so bekommt man entweder :

$$COH(C[OH]H)_4CH_2(OH)$$

oder :

```
        OH.H
         C
       /   \
  HO C       C OH
   H |       | H
  HO C       C OH
   H  \     /  H
         C
        OH.H
```

Carius' Phenose."

Baeyer vindicirt also eine dieser beiden Formeln der Phenose. Es wird jetzt Interesse haben, die Phenose derselben Reaction zu unterwerfen, wie die beiden Zuckerarten, welche Glycolsäure liefern, und zu ermitteln, ob sie sich hierbei gleich oder verschieden verhält.

Ist das letztere der Fall, so würden die beiden isomeren Formeln für die Levulose und das Sorbin vorzubehalten sein.

Bestimmter noch die der einen und die der anderen zukommende Zuckerart zu bezeichnen, ist jetzt noch nicht möglich und kann nur auf Grund weiterer Versuche geschehen.

Was endlich das Phloroglucin betrifft, so geht zunächst aus der Art seines Zerfallens in Dichloressigsäure hervor, dafs es nicht, wie man bisher glauben konnte, unter die Derivate des Phenols und damit in die sogenannte aromatische Reihe gehört.

Die Formel $C_6H_3(OH)_3$, wenn sie die eines solchen Derivates sein soll, entspricht nur der Pyrogallussäure, die durch Zink in der Hitze zu Benzol reducirt werden kann.

Wenn diese Formel auch für das Phloroglucin gebraucht wurde, so geschah es, weil nachgewiesen ist, dafs dasselbe drei durch Benzoyl (C_7H_5O), und Acetyl (C_2H_3O) ersetzbare Wasserstoffatome *), also dreimal die Hydroxylgruppe und aufserdem drei andere Wasserstoffatome enthält, welche durch Brom ersetzbar sind **).

---

*) Diese Annalen CXX, 201.

**) Daselbst XCVI, 118.

Es ist aber characteristisch, dafs es durch die Einwirkung des Chlors zerfällt, wie die nicht gährungsfähigen Zucker, wenn gleich mit dem Unterschiede, dafs sich dabei Salzsäure bildet. Es theilt übrigens mit den Zuckerarten den süfsen Geschmack, und giebt den Glyceriden und Glucosiden ähnliche Verbindungen. Alles das berücksichtigt ergiebt sich als wahrscheinlichste Structur des Phloroglucins die folgende :

$$\begin{matrix} | & & \\ HC & - & COH \\ | & & \\ HC & - & COH \\ | & & \\ HC & - & COH. \\ | & & \end{matrix}$$

Der Spaltung durch Chlor in die drei horizontalen Theile C_2H_2O folgt ohne vorausgehende Essigsäurebildung sofort die Entstehung der Bichloressigsäure nach dem Schema :

$$\begin{matrix} CH \\ | \\ COH \end{matrix} + Cl_4 + H_2O = \begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,HCl.$$

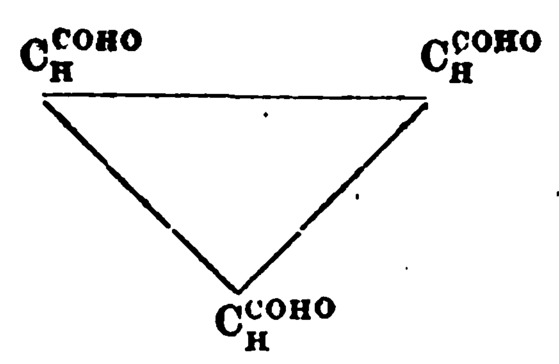
Nach dieser Formel sind alle bisher gekannten Derivate des Phloroglucins leicht verständlich, und sie gestattet die Annahme, dasselbe durch Condensation unter Wasseraustritt aus dem Aldehyd der Glycolsäure, $\begin{matrix} CH_2OH \\ COH \end{matrix}$ entstanden zu denken :

$$\underbrace{\begin{matrix} HOH_2C & - & COH \\ HOH_2C & - & COH \\ HOH_2C & - & COH \end{matrix}}_{\text{3 Mol. Glycolsäurealdehyd.}} - 3\,H_2O = \underbrace{\begin{matrix} | & & \\ HC & - & COH \\ | & & \\ HC & - & COH \\ | & & \\ HC & - & COH \\ | & & \end{matrix}}_{\text{Phloroglucin.}}$$

Ein Isomeres des Phloroglucins würde entstehen, wenn sich 6 Molecule Formaldehyd unter Austritt von Wasser condensirten :

$$6\,CHOH - 3\,H_2O = C_6H_6O_3.$$

Es ist leicht zu erkennen, dafs das Phloroglucin durch die gegebene Auffassung in eine Beziehung zur Phenakonsäure von Carius, $C_6H_6O_6$, treten würde, der dieser Chemiker die Formel giebt :



Es bestünde zwischen den beiden Verbindungen das Verhältnifs von Aldehyd und Säure, und es war zu versuchen, ob die Oxydation des Phloroglucins nicht zu Phenakonsäure führt.

Der Versuch, mit einem Rest des zur Verfügung stehenden Materials ausgeführt, zeigte jedoch, dafs man bei Anwendung von übermangansaurem Kali als Oxydationsmittel nur Oxalsäure erhält.

Offenbar wirkt also auch der Sauerstoff unter diesen Verhältnissen wie das Chlor, sprengt den Complex des Phloroglucins in drei Theile (C_2H_2O), deren jeder sich mit Sauerstoff verbindend Oxalsäure ($C_2H_2O_4$) liefert.

Wir haben begonnen, die Producte zu untersuchen, welche nach dem hier beschriebenen Verfahren aus den Proteïnverbindungen erhalten werden.

Ausgegeben am 21. Juli 1870.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLV. Bandes zweites Heft.

Die Iva (Achillea moschata);

von Dr. *A. v. Planta-Reichenau.*

Welcher Schweizer und Besucher der Schweiz kennt nicht die wunderbare Sage *) von dem Wildfräuleinkraut (Achillea moschata). Wer kennt nicht seine heilkräftigen Wirkungen, wer nicht die ausgezeichneten geistigen Getränke, den Ivabitter und Ivaliqueur, welche seit einigen Jahren aus der Achillea moschata bereitet und in alle Welt versendet werden. Schon seit mehreren Jahrhunderten haben die Naturforscher für diese Pflanze ein hervorragendes Interesse gezeigt und bis in die neueste Zeit haben bedeutende Aerzte und Naturforscher die wohlthätigen Wirkungen, welche dieses Kraut in allerlei Zubereitungen auf den menschlichen Organismus auszuüben im Stande ist, durch Zeugnisse **) zur Kenntnifs des Publikums zu bringen gesucht.

*) Siehe die kleine Broschüre von Herrn Affolter, die sich in jedem Depôt findet, und über die Geschichte und den medicinischen Werth der Iva sehr viel Interessantes enthält. Die Fabrikate (Ivabitter und Ivaliqueur) werden von den Herren S. Bernhard, Apotheker in Samaden und Affolter-Jenny unter der Firma J. Affolter in Chur, Schweiz, dargestellt.

**) Siehe obige Broschüre betreffs ärztlicher, sanitätsräthlicher und chemischer Gutachten, Diplome und Preismedaillen.

Als nächster Nachbar der Iva, als Chemiker und als Schweizer Patriot hat sich schon lange der Wunsch in mir geregt, die Substanzen näher kennen zu lernen, welchen das Wildfräuleinkraut seine herrlichen Wirkungen zu verdanken hat. Man wufste bisher nur, dafs in der Achillea moschata neben einem ätherischen Oele von eigenthümlichem Geruch und erfrischendem Geschmack ein eigenthümlicher Bitterstoff enthalten ist. Der Chemiker ist nicht zufrieden mit solchen unbestimmten Vorstellungen, er mufs die Körper in ihrer Reinheit darstellen, er will ihre Eigenschaften, ihre Zusammensetzung, ihre Beziehung zu anderen kennen lernen.

Ich stellte mir daher die Aufgabe, die sämmtlichen Substanzen, welche in dem Lebensprocefs der Iva erzeugt werden, zu isoliren und chemisch zu studiren; ich habe nun unter der Leitung des Professor Erlenmeyer in dessen Laboratorium zu Heidelberg und später in München einen Theil dieser Aufgabe, und wie es mir scheint, den wichtigsten und schwierigsten Theil derselben, gelöst und erlaube mir die gewonnenen Resultate in Nachfolgendem mitzutheilen.

Jedermann weifs, dafs derartige Pflanzenuntersuchungen noch immer beträchtliche Schwierigkeiten darbieten. Es mufs in den meisten Fällen durch eine kürzere oder längere Reihe von Voruntersuchungen erst die Methode ermittelt werden, nach welcher man zu verfahren hat, um die einzelnen Substanzen zu isoliren.

Bei den Voruntersuchungen der Iva ergab sich nun, dafs sowohl in dem wässerigen Auszuge, als auch in dem mit absolutem Alkohol bereiteten Extract des durch Wasser erschöpften und wieder getrockneten Krautes Bitterstoffe enthalten sind. Es zeigte sich ferner, dafs in das wässerige Decoct ein in Wasser fast ganz unlöslicher Bitterstoff überging, welcher durch einen anderen, in Wasser leicht löslichen in Lösung gebracht wird u. s. w. Nachdem ich fast

ein ganzes Semester mit den Voruntersuchungen in Heidelberg zugebracht und durch eine grofse Anzahl von Elementaranalysen die Reinheit der Substanzen resp. die Methode ihrer Reindarstellung controlirt hatte, was um so nöthiger war, als die verschiedenen Bitterstoffe der Iva amorphe Körper sind, war es mir erst möglich, die Methode der Behandlung der Pflanzen festzustellen.

Durch die Uebersiedelung des Professors Erlenmeyer nach München konnte ich erst anderthalb Jahre später die Hauptuntersuchung in Angriff nehmen. Ich verfuhr dabei in folgender Art :

Das vor der Blüthe gesammelte Kraut, ohne Wurzel, wurde in der gewöhnlichen Art an der Luft getrocknet. (Bei der Wärme des Wasserbades verlor es noch 2,73 pC. an Gewicht.) Zur Abscheidung und Gewinnung des ätherischen Oels wurde es so weit ausgetrocknet, dafs man es pulvern konnte. Das gröbliche Pulver wurde nun in einem Beindorf'schen Destillirapparat der Einwirkung des Wasserdampfes ausgesetzt, bis sich die Oelschichte in der vorgelegten Florentinerflasche nicht mehr vermehrte und das übergehende Wasser keinen Oelgeruch mehr zeigte. Das dabei in der Destillirblase gebildete wässerige Decoct wurde getrennt und zur Extractdicke abgedampft. Das ausgeprefste Kraut wurde im Trockenschrank wieder vollkommen getrocknet und dann der Extraction mit käuflichem absolutem Alkohol in der Real'schen Presse unterworfen. Es wurde so ein tief grün gefärbter, stark bitter schmeckender Auszug erhalten. Man setzte das Aufgiefsen von Alkohol so lange fort, bis die ablaufende Flüssigkeit nur schwach gefärbt war, keinen bitteren Geschmack mehr zeigte und sich mit Wasser nicht mehr trübte.

Das so erschöpfte Kraut schmeckt durchaus nicht mehr

bitter, sondern krautig fade, quillt mit Wasser stark auf und besitzt deutlich saure Reaction.

Der dunkelgrüne alkoholische Auszug wurde der Destillation aus dem Wasserbade unterworfen und der Rückstand zur Untersuchung aufbewahrt.

Es war also zu untersuchen das *ätherische Oel*, das *alkoholische* und das *wässerige Extract.*

Ich gehe nun zur Einzelbehandlung der Körper über.

1) *Das Ivaöl.*

Das rohe Ivaöl, wie es von dem Wasser der Florentinerflasche abgehoben wurde, besitzt eine bläulich-grüne Farbe, einen eigenthümlichen nicht unangenehmen Geruch und einen an den von Pfeffermünzöl erinnernden Geschmack. Es besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht = 0,9346. Zunächst wurde es mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und ohne vorhergegangene Destillation der Analyse unterworfen.

0,2614 Grm. Substanz mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,8128 Kohlensäure und 0,2579 Wasser, entsprechend 84,73 pC. Kohlenstoff, 10,94 pC. Wasserstoff und 4,32 pC. Sauerstoff.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{26}H_{40}O$, welche einen Procentgehalt von 84,78 C, 10,87 H und 4,34 O verlangt.

Um darüber Sicherheit zu erhalten, ob dieses Oel ein Gemisch mehrerer oder ein einziger bestimmter Körper sei, wurde dasselbe nach dem Trocknen über Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen.

Wenn das Oel ganz wasserfrei, so geht bei 170° der erste Tropfen über, zwischen 180 und 210° destillirt die Hauptmenge, über 210 bis 230° sehr wenig und etwas gelber gefärbt (wie helle Lösung von Goldchlorid), über 230 bis 260° wird das Destillat dunkler (braun) gefärbt und riecht nach Wermuth. Erhitzt man bis 290°, so füllt sich das Destillirkölbchen mit übelriechenden scharfen Dämpfen und

die Zersetzung des nicht mehr flüchtigen harzartigen Rückstandes beginnt. Dieser ist dunkelbraun, zähflüssig, nicht löslich in absolutem Alkohol, auch beim Erhitzen nicht, dagegen leicht in Aether und Terpentinöl unter Hinterlassung eines kohligen Pulvers. Er schmeckt nicht bitter und ist klebrig. Bei späteren Operationen wurde für die Temperatur über 210⁰ im luftverdünnten Raume destillirt, aber trotzdem derselbe harzartige Rückstand erhalten.

Voranstehende Destillate wurden wiederholt mit trockenem schwefelsaurem Natron behandelt, im Wasserbad bei 30⁰ erwärmt und schliefslich unter dem Exsiccator in geschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Die Analyse der verschiedenen Producte, welche mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen :

I. 0,2009 Grm. Oel gaben 0,5870 Kohlensäure und 0,2090 Wasser.
II. 0,1834 Grm. Oel gaben 0,5358 Kohlensäure und 0,1866 Wasser.
III. 0,3278 Grm. Oel gaben 0,9489 Kohlensäure und 0,3343 Wasser.

	berechnet		I. (170-190⁰)	II. (190-210⁰)	III. (210-230⁰)
C_{12}	144	80,00	79,69	79,66	78,95
H_{20}	20	11,11	11,55	11,28	11,31
O	16	8,88	8,76	9,05	9,97
	180.				

Das Destillat über 230 bis 260⁰ lieferte folgende Procente :

C	78,51
H	10,70
O	10,77.

Der Harzrückstand im Kölbchen wurde in Aether gelöst, die ätherische Lösung von dem kohligen Pulver abfiltrirt, der Aether verdunstet und der Rückstand über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet und analysirt :

0,3052 Grm. Substanz gaben 0,9177 Kohlensäure und 0,2794 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	82,84	82,01
H_{20}	20	9,80	10,24
O	16	7,80	7,83
	204.		

Hiernach läfst sich wohl annehmen, dafs das rohe Ivaöl der Hauptsache nach aus einem einzigen flüchtigen Körper und einer harzartigen, im trockenen Zustande nicht ohne Zersetzung flüchtigen Substanz besteht. Die letztere war zu bedeutend, um sie als Zersetzungsproduct des Oels während der Destillation betrachten zu können, wiewohl sich nach den analytischen Zahlen der verschiedenen Fractionen nicht verkennen läfst, dafs das Oel während der trockenen Destillation eine partielle Zersetzung erleidet.

Das reine Ivaöl (170 bis 210°), dessen Moleculargewicht wahrscheinlich durch die Formel $C_{24}H_{40}O_2$ ausgedrückt ist und dem ich den Namen *Ivaol* geben möchte, stellt eine klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von äufserst angenehmem, kräftig ätherischem Geruche dar, der längere Zeit an der Hand haftet und weithin bemerkbar ist. Sein Geschmack ist bitter, sehr erwärmend und erinnert an Pfeffermünzöl. Sehr geringe Mengen Ivaol in Alkohol gelöst, ertheilen diesem den gleichen intensiven Geruch und angenehmen etwas bitteren Geschmack.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs die bekannten magenerwärmenden Eigenschaften der Iva dem Oele zuzuschreiben sind.

An das Oel reiht sich zunächst an: das in dem alkoholischen Extract enthaltene

2) Ivaïn.

Dieser harzartig-ölige Bitterstoff von beispiellos bitterem Geschmack und eigenthümlichem Geruche wurde folgendermafsen gewonnen:

Die dunkelgrüne filtrirte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger alkoholischer Bleizuckerlösung in grofsen Schalen auf dem Wasserbade erwärmt. Es entstand ein dunkelgrüner reichlicher Bleiniederschlag. Das Filtrat von demselben wurde etwas concentrirt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde stets auf dem Wasserbade vollkommen eingedampft, so dafs kein Alkoholgeruch mehr bemerkbar war.

Der Rückstand hat eine braune Farbe und enthält aufser dem Ivaïn die später zu beschreibenden Bitterstoffe Achilleïn und Moschatin.

Da diese beiden Körper in wässeriger Essigsäure leicht löslich sind, so wurde der Abdampfungsrückstand so lange mit immer neuen Portionen Essigsäure lebhaft verarbeitet, bis sich die Abgüsse, welche Anfangs eine dem Eisenchlorid ähnliche Farbe besitzen, nahezu farblos zeigten; sodann wurde mit Wasser wiederholt gewaschen, bis auch dieses farblos und bitterlos den Scheidetrichter verläfst, und die ölige schmierige Masse, die Anfangs im Wasser untersank, obenauf schwimmt. Wird sie öfter im absoluten Alkohol gelöst und dieser wieder verdunstet, so lassen sich die letzten Reste von Essigsäure vollständig entfernen. Spuren von Stearinsäure und etwas färbende Stoffe werden endlich durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Behandeln mit reiner Thierkohle beseitigt.

Das Ivaïn stellt in concentrirter geistiger Lösung eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erscheint es etwas dunkler und besitzt die Consistenz des Terpentins, die sich auch bei einer Temperatur von —17° nicht verändert. Leicht löslich in Alkohol ist es unlöslich in Wasser.

Die alkoholische Lösung besitzt einen aufserordentlich

bitteren Geschmack. Es verbrennt auf dem Platinmesser vollständig mit rufsender Flamme.

Die Analyse von zwei verschiedenen Darstellungen ergab mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ausgeführt:

I. für 0,1590 Grm. Substanz 0,4412 Kohlensäure und 0,1624 Wasser,

II. für 0,2588 Grm. Substanz 0,7196 Kohlensäure und 0,2600 Wasser.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_8	96	76,19	75,66	75,81
H_{14}	14	11,11	11,32	11,12
O	16	12,69	13,01	13,06
	126.			

Wenn man diesen Ausdruck verdreifacht und ihn zusammenhält mit der verdoppelten analytischen Formel des Ivaols (siehe bei diesem), so könnte man das Ivaïn als Hydrat des Ivaols betrachten:

$$\underset{\text{Ivaol}}{C_{24}H_{40}O_2} + H_2O = \underset{\text{Ivaïn.}}{C_{24}H_{42}O_3}$$

3) *Stearinsäure.*

Diese fette Säure findet sich in dem Niederschlag, der sich beim Erkalten des Destillationsrückstandes von dem alkoholischen Auszuge der Pflanze in den Sammelflaschen bildet. Wird dieser Niederschlag in heifsem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade mit reiner Thierkohle fractionsweise behandelt, schliefslich durch Umkrystallisiren immer weiter gereinigt, so erhält man die Stearinsäure am Ende vollkommen schneeweifs und rein, frei von allem grünem Farbstoffe. Ihr Schmelzpunkt, den ich bei 69°,7 fand, sowie die Analyse, ihr Verhalten zu Basen und ihr leichtes Erstarren nach dem Schmelzen lassen keinen Zweifel über deren Identität.

0,1270 Grm. Substanz gaben 0,3515 Kohlensäure und 0,1503 Wasser.

Die Verbrennung wurde ebenfalls mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt.

	berechnet		gefunden Planta	gefunden Heintz
C_{18}	216	76,05	75,43	75,57
H_{36}	36	12,67	13,15	12,59
O_2	32	11,27	11,41	—
	284.			

4) Achillein.

Zur Darstellung dieses Bitterstoffs, der, wie es scheint, in gröfster Menge in der Pflanze enthalten ist, diente das wässerige Extract der Pflanze. Von diesem wurden etwa faustgrofse Portionen im Porcellanmörser so lange mit immer neuen Mengen von absolutem Alkohol geknetet, als noch die Flüssigkeit sich färbte und bitter schmeckte.

Die Hauptmasse des wässerigen Extracts besteht aus einer gummiartigen, in absolutem Alkohol unlöslichen hellbraunen Masse, die in dem Mafse mehr pulverige Beschaffenheit annimmt, als sie freier von Achillein und Moschatin wird.

Die braune alkoholische Lösung wird nun durch Destillation vom Alkohol vollkommen befreit, und destillirtes Wasser unter Schütteln in kleinen Portionen zu dem Rückstande hinzugesetzt. Er trübt sich zunächst durch Ausscheiden von Moschatin rothbraun, welches sich aber in Achillein wieder löst, bis zuletzt bei vermehrtem Wasserzusatz fast alles Moschatin in flockiger Form sich ausscheidet.

Dieses wurde so lange mit Wasser gewaschen, als das Filtrat von Achillein noch gefärbt war und bitter schmeckte.

Das so gewonnene Filtrat enthält Achillein, noch etwas Moschatin und verschiedene organische Säuren. Die letzteren wurden entfernt durch mehrtägiges kaltes Schütteln mit erneutem Bleioxydhydrat, so lange, bis eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte und mit Bleiessig zusammengebracht keine Trübung mehr gab.

Die abfiltrirte Flüssigkeit ist nun kaum mehr gelblich gefärbt, während der Bleiniederschlag eine gelblich-braune Farbe besitzt. (Ich gedenke später die Säuren, die er enthält, näher zu untersuchen.) Aus dem Filtrat von dem Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei gefällt; das Filtrat vom Schwefelblei wurde auf dem Wasserbade unter lebhaftem Umrühren und stets nur in kleinen Portionen zur vollkommenen Zähigkeit eingedampft, in absolutem Alkohol gelöst, um Spuren von dem Gummikörper, der sein hartnäckiger Begleiter ist, zu trennen, wieder eingetrocknet und in Wasser gelöst, um anhängendes Moschatin zu entfernen.

Diese Flüssigkeit abermals eingetrocknet wurde erst dann als reines Achilleïn betrachtet, wenn Proben der spröden Masse in absolutem Alkohol wie in Wasser vollkommen klar löslich waren.

Es läfst sich aus der Porcellanschale leicht glasig abspringen und auf Uhrgläsern bei 100° trocknen, wobei es schmilzt, ohne zersetzt zu werden.

Nach dem Erkalten stellt das Achilleïn eine spröde braunrothe, mit weingelber Farbe in Wasser lösliche, durch Thierkohle nicht weiter zu entfärbende Masse dar, die ungemein rasch Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und weich wird. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, stark bitteren aber nicht unangenehmen Geschmack. Es löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol und um so leichter in Weingeist, je verdünnter er ist; in Aether ist es unlöslich. Seine Reaction ist deutlich alkalisch. Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt es Ammoniak. Es ist somit ein stickstoffhaltiger Körper. Seine Zusammensetzung ist bei 100° getrocknet folgende:

0,2267 Grm. Substanz im Glasschiffchen mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt gaben 0,3604 Kohlensäure und 0,1876 Wasser.

0,1780 Grm. Substanz gaben 0,1531 Ammoniumplatinchlorid = 0,0095 Stickstoff.

	berechnet		gefunden
C_{20}	240	43,84	43,32
H_{38}	38	6,96	6,75
N_2	28	5,12	5,34
O_{15}	240	43,84	44,59
	546.		

Beim Vergleichen dieses Bitterstoffes der Iva mit dem von Zanon, diese Annalen LVIII, 29, beschriebenen Bitterstoff der gewöhnlichen Schafgarbe, Achillea millefolium, dem er den Namen Achilleïn zuerst gab, mufste die aufserordentliche Uebereinstimmung in den Eigenschaften beider auffallen und die Vermuthung der Gleichheit beider Bitterstoffe nahe gelegt werden.

In der That stellte sich diese Gleichheit sowohl während der ganzen Operation der Darstellung des Achilleïns aus dem Extractum millefolii Schritt für Schritt heraus, als auch durch die nachfolgende Uebereinstimmung der Zusammensetzung und sämmtlicher Reactionen dieser beiden Körper.

Es gaben beim Verbrennen wie oben 0,1905 Grm. Substanz 0,3056 Kohlensäure und 0,1177 Wasser, ferner 0,1624 Substanz 0,1400 Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 0,0087 Stickstoff.

	berechnet		gefunden
C_{20}	240	43,84	43,72
H_{38}	38	6,96	6,82
N_2	28	5,12	5,35
O_{15}	240	43,84	44,11
	546.		

Zanon hat sein Achilleïn nicht analysirt, in demselben auch kein Alkaloïd erkannt, sondern bezeichnet es als indifferent gegen Lackmuspapier. Auch kann sein Achilleïn nicht rein gewesen sein, da es in kaltem Alkohol als unlöslich bezeichnet wird.

Er findet ferner das Achilleïn unlöslich in Aether, bei Zusatz von etwas Salz- oder Schwefelsäure dagegen augenblicklich löslich, und ohne irgend Trübung zu erfahren könne man viel Alkohol oder Wasser zusetzen. Meine Beobachtungen erwiesen allerdings auch seine Unlöslichkeit in Aether. Bei Zusatz von Schwefelsäure bildet sich eine wässerige Schicht von gelblicher Farbe, die beim Versetzen mit Weingeist einen krystallinischen Niederschlag fallen läfst.

(Die nähere Untersuchung der Achilleïnsalze ist mir leider im Augenblick nicht möglich; ich gedenke dieselbe jedoch später wieder aufzunehmen.)

Beim längeren Kochen mit concentrirter Kalilauge findet starkes Schäumen statt, und es entwickeln sich eigenthümlich riechende Dämpfe, die Curcumapapier bräunen.

Chlorwasser zerstört die Farbe des in Lösung befindlichen Achilleïns. Gerbsäurelösung sowie schwefelsaures Eisenoxydul sind ohne Wirkung. Ammoniak löst Achilleïn auf; wird die Lösung der Luft so lange ausgesetzt, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden, so fällt eine flockige Masse nieder, die eine geringere Löslichkeit hat, als das Achilleïn. Weder Bleizucker noch Bleiessiglösung geben Niederschläge mit reinem Achilleïn.

Wenn auch die Möglichkeit nicht ferne lag, dafs zwei Species der gleichen Pflanzengattung in einem so characteristischen Stoffe, wie dem Achilleïn, übereinstimmen, so erscheint es dennoch eigenthümlich, dafs auf den eisigen Höhen von 5000′ die Natur den ganz gleichen Stoff producirt, wie in den heifsen Thälern des Tieflandes. Allein nie vermag die gemeine Schafgarbe zum ätherischen Character der Iva sich empor zu schwingen. Darin wird diese stets unübertrefflich bleiben. Die Iva und Schafgarbe verhalten sich betreffs ihres wirksamen Bestandtheiles ganz so wie die Atropa,

belladonna und die Datura strammonium, deren giftiges Princip ich seinerzeit als das gleiche nachgewiesen habe.

5) *Moschatin*.

Man findet diesen Körper neben dem Achilleïn in dem alkoholischen Auszug des wässerigen Ivaextracts, wie oben bei dem Achilleïn angegeben wurde.

Man löst die durch Behandeln des Destillationsrückstandes von diesem alkoholischen Auszug mit Wasser entstandene flockige Ausscheidung in absolutem Alkohol auf, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, erwärmt mit Wasser und wascht schliefslich mit kaltem Wasser aus, bis die Masse sich unter Wasser leicht pulvern läfst.

In Geschmack und Eigenschaften ist das Moschatin ganz verschieden vom Achilleïn. Während dieses höchst zerfliefslich, ist jenes trocken-pulverig, wenig hygroscopisch; sein Geschmack ist mehr aromatisch bitter; in Wasser kaum löslich, löst es sich weniger schwer in absolutem Alkohol.

In achilleïnhaltigen Flüssigkeiten geht seine Lösung wesentlich leichter von Statten. Es schmilzt auf dem Wasserbade unter Wasser und wird von heifsem Wasser leichter aufgenommen, scheidet sich aber beim Erkalten in Pulverform wieder aus.

Die Analysen von zwei verschiedenen Darstellungen ergaben :

I. 0,1683 Grm. Substanz bei 100° getrocknet und wie bisher verbrannt 0,3807 Kohlensäure und 0,1012 Wasser;

II. 0,1427 Grm. Substanz 0,3220 Kohlensäure und 0,0854 Wasser, 0,1600 Grm. Substanz 0,0871 Ammoniumplatinchlorid.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{21}	252	62,22	61,67	61,52
H_{27}	27	6,66	6,65	6,65
N	14	3,45	—	3,38
O_7	112	27,65	—	28,45
	405.			

6) Achilletin.

Wird Achillein in wässeriger Lösung während längerer Zeit (mehreren Tagen) an aufsteigendem Kühler mit verdünnter Schwefelsäure oder auch mit den es begleitenden Säuren gekocht, so scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver aus. Nebenbei bildet sich Zucker, ein flüchtiges, äufserst aromatisch riechendes Product und, wie es scheint, Ammoniak.

Dieses Achilletin unterscheidet sich von den anderen Stoffen wesentlich durch gänzliche *Abwesenheit* von Bitterkeit. Es ist in Wasser unlöslich, in Weingeist nur sehr schwer löslich, läfst sich daher leicht auswaschen und stellt getrocknet und zerrieben ein sehr feines Pulver von brauner Farbe dar. Es zeigt in weingeistiger Lösung einen gewürzhaften Geschmack.

Seine Zusammensetzung ist die folgende :

Es diente zur Analyse ein Achilletin, welches durch Kochen des Filtrats nach Entfernung des Moschatins erhalten wurde.

0,1138 Grm. Substanz bei 100° getrocknet lieferten 0,2440 Kohlensäure und 0,0700 Wasser.

0,0983 Grm. Substanz 0,0519 Ammoniumplatinchlorid.

Verbrannt wurde wie bisher.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	58,15	58,43
H_{17}	17	7,48	7,03
N	14	6,16	6,26
O_4	64	28,21	28,28
	227.		

Erhitzt man das Filtrat obiger Darstellung mit überschüssiger Kalilauge, so entwickelt sich etwas Ammoniak.

Auch diese Verhältnisse gedenke ich weiter zu verfolgen.

Ich habe also bis jetzt folgende chemische Einzelkörper in der Achillea moschata aufgefunden :

Ivaol	$C_{24}H_{40}O_2$
Ivaïn	$C_{24}H_{42}O_3$
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$
Achilleïn	$C_{20}H_{38}N_2O_{15}$
Moschatin	$C_{21}H_{27}NO_7$.

Als Zersetzungsproduct des Achilleïns kommt noch hinzu das

Achilletin $C_{11}H_{17}NO_4$.

Das sauerstoffhaltige Oel, die einfache Beziehung des Ivaïns zu demselben, die stickstoffhaltigen Bitterstoffe, von welchen das Achilleïn auch zugleich ein Glucosid ist, bieten reichen Stoff zu eingehenderem Studium.

Ich behalte mir vor, die chemischen Beziehungen zu einander und zu anderen schon bekannten und einfacher zusammengesetzten Substanzen näher zu erforschen, und in weiteren Abhandlungen darüber Mittheilungen zu machen.

Für diefsmal mufs ich mich damit begnügen, die rohen Formeln der gefundenen Körper soweit festgestellt zu haben, als diefs bei nicht krystallisirenden Substanzen überhaupt möglich ist. Ich habe die höchst mögliche Sicherheit dadurch zu erreichen gesucht, dafs ich immer Producte von verschiedener Darstellung zur Analyse verwendete.

Nur bei dem Achilletin war mir das nicht möglich, weil ich die Darstellung eines zweiten Products versäumt hatte und schliefslich meine Zeit nicht mehr reichte.

Die Formel des Achilleïns ist noch besonders dadurch gesichert, dafs sie aus den Producten von zwei verschiedenen Achillea-Arten abgeleitet ist.

Aschenbestandtheile der Ivapflanze.

Professor Nägeli in München hat in Graubündten sehr interessante Beobachtungen bezüglich des Standortes der

Achillea moschata gemacht *). Er weist nach, dafs die Achillea moschata mit Vorliebe auf Granit-, die Achillea atrata auf Kalkboden wächst.

Dagegen greift jede derselben auf den Boden der anderen über und dehnt sich dort ungestört aus, wenn sie Alleinherrscherin werden kann. Sobald aber die eigentliche Besitzerin des betreffenden Bodens sich einstellt, wird sie bis auf die letzten ihrer Familienglieder verdrängt. Meine Ivasendung scheint den Aschenbestandtheilen nach zum Theil aus Exemplaren, die auf Granit, zum Theil aus solchen, die auf Kalkboden gewachsen sind, bestanden zu haben, so dafs man annehmen kann, sie ist an der Grenze des Kalk- und Granitgebietes gesammelt worden.

Zur Darstellung der Asche wurden die Pflanzen sorgfältig durchsucht und von fremden Beimengungen gereinigt, alsdann in der Platinschale möglich zu Asche verbrannt.

I. Wässeriger Auszug. — Derselbe reagirt stark alkalisch, somit kohlensaure Alkalien enthaltend, und braust mit Salzsäure lebhaft auf (kohlensaure Salze). Er enthält sehr wenig Schwefelsäure und Kalk und ebenfalls nur Spuren von Magnesia, dagegen viel Alkalien und Chlor.

II. Salpetersaure Lösung des im Wasser Unlöslichen. — Sie enthält viel kohlensaure Salze, vielen *Kalk*, ferner Phosphorsäure und wenig Magnesia.

III. In Salpetersäure ungelöst bleibt Kohle und viel Kieselerde.

Erlenmeyer's Laboratorium zu München im März 1870.

---

*) „Nägeli, die Bedingungen des Vorkommens von Arten und Varietäten innerhalb ihres Verbreitungsbezirkes.“ Sitzungsberichte der k. bayerischen Academie der Wissenschaften zu München 1865, II. Heft 4.

Die Therme von Ragaz-Pfäfers*);

von *Demselben.*

Das Wasser in den Quellen zu Pfäfers erscheint in den Bassins ihrer Entstehung vollkommen klar, ohne alle Gasentwickelung, und verhält sich eben so nach dessen Abkühlung in Glasgefäfsen, ohne irgend Gasausscheidungen an den Wandungen wahrnehmen zu lassen. Seine Reinheit ist eine so hohe, dafs nach mehrwöchentlicher (nach Dr. J. A. Kaiser sogar nach 30jähriger) Aufbewahrung in weifsen Flaschen sich keinerlei Trübung, noch irgend Niederschlag bildet. — Dagegen habe ich gefunden, dafs sich auf dem Boden der grofsen Ballons, die ich ganz neu zum Wassertransporte verwendete, ein brauner flockiger Niederschlag bildete, der jedoch das Wasser durchaus nicht trübte. Ich fand denselben bei näherer Untersuchung als aus kohlensauren und kieselsauren Erden nebst etwas Eisenoxyd bestehend.

Aehnliche Zusammensetzung hat der von Pagenstecher untersuchte Badleim. Beim Glühen ist der Körper nicht weifs geworden.

Die *Wassermenge* besteht nach der Sommermessung von 1867 für sämmtliche Quellen aus dem sehr bedeutenden Quantum von 5780 Schweizermafs per Minute. Auch hierüber verweise ich für Detail auf Dr. Kaiser's Schrift.

Der *Geschmack* des Wassers ist ohne hervorragende Merkmale. Es schmeckt ähnlich wie warmes destillirtes Wasser; jedoch hängt ihm der unangenehme Nebengeschmack des gekochten Wassers nicht an. — Es trinkt sich angenehm.

---

*) Für Detail der Analyse siehe : Dr. J. Fr. Kaiser, die Therme von Ragaz-Pfäfers; St. Gallen 1869.

Die *Temperatur* des Wassers ist im höchsten Grade constant. Ich fand dieselbe, in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtern, im Bassin des neuen Stollens genau 30⁰ R. (= 37,5⁰ C.) bei 23³/₄⁰ R. Lufttemperatur des Bassinraumes und 9⁰ R. in der freien Luft vor dem Stollen draufsen.

Das *specifische Gewicht* fand ich genau so, wie es schon Kaiser angiebt, nämlich zu 1,0003.

Somit hat sich das Pfäferser Wasser seit den frühesten Zeiten bis auf die Gegenwart nicht verändert.

Als weitere Unterstützung dieser Thatsache dient die directe Bestimmung der festen Bestandtheile, die mit den älteren gleichlautend ist.

Als neue Stoffe ergaben meine Bestimmungen gegenüber früheren Analysen: Lithion, Cäsium, Rubidium, Baryt, Strontian, Phosphorsäure, Borsäure.

Bei aller quantitativen Armuth besitzt Pfäfers doch 20 verschiedene Stoffe.

Die quantitative Analyse wurde in allen wesentlichen Theilen mindestens doppelt ausgeführt.

Die Bestimmungen der Kohlensäure wurden an der Quelle selbst und zwar im Bassin des neuen Stollens von 1860 ausgeführt.

Aus meinen Untersuchungen geht ferner die nicht unwichtige Thatsache hervor (siehe die Analyse), dafs das Pfäferser Wasser kohlensaures Natron enthält *).

Dasselbe reiht sich somit den alkalischen salzarmen Thermen an. Es fällt dadurch auch die Anwesenheit von Gyps weg.

---

*) Das kohlensaure Natron ist mit kohlensaurer Magnesia zu einem auch beim Kochen gelöst bleibenden Doppelsalze verbunden. (Siehe die Analyse.)

Zusammenstellung der Resultate.

Die Pfäferser Quelle enthält:

(Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.)

Fixe Bestandtheile	in 10,000 Theilen	im Pfund = 7680 Gran
Schwefelsaures Kali	0,0746	0,0571
Schwefelsaures Natron	0,3294	0,2529
Chlorlithium	0,0020	0,0015
Chlornatrium	0,4934	0,3789
Jodnatrium	0,0001	0,00007
Bromnatrium	0,0002	0,0001
Borsaures Natron	0,0038	0,0029
Kohlensaures Natron	0,0613	0,0470
Kohlensaurer Kalk	1,3064	1,0033
Kohlensaure Magnesia	0,5306	0,4075
Kohlensaurer Strontian	0,0152	0,0116
Kohlensaurer Baryt	0,0064	0,0049
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0172	0,0132
Phosphorsaure Thonerde	0,0091	0,0069
Kieselsäure	0,1408	0,1081
Rubidium, Cäsium, Thallium	Spuren	Spuren
Summe fixer Bestandtheile	2,9905	2,2959
Direct bestimmt	2,9500	2,2656

Gasförmige Bestandtheile:

Halbfreie und freie Kohlensäure . . . . 0,7461 Gr.

Analyse der aus dem Wasser durch Auskochen erhaltenen Gase.

Da es von Interesse erschien, die Gase des Quellwassers, so wie sie in dem mit Luft in Berührung gewesenen Wasser (also in den Bädern und beim Trinken) vorhanden sind, zu kennen, so wurde die Auskochung solchen Wassers vorgenommen und die Gase untersucht. Es ergaben sich folgende Resultate:

In 10,000 CC. Wasser sind enthalten 119,2 CC. Gas.

Die Analyse dieses Gases gab:

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° und 0,76m Druck
Anfängliches Volum	47,0	1,6196m	21,9° C.	26,96
Nach d. Absorption d. Kohlensäure	38,8	0,6275m	21,9° C.	22,53

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° und 0,76^m Druck
Im Eudiometer :				
Anfängliches Volum . . .	130,9	0,1829^m	23,1° C.	22,01
Nach Zulafs von Wasserstoff	176,6	0,2294^m	22,8° C.	37,38
Nach der Explosion . . .	116,1	0,1695^m	21,7° C.	18,23

Das ausgekochte Gas bestand daher in 100 Theilen aus :

Kohlensäure	16,43
Sauerstoff	24,24
Stickstoff	59,33
	100,00.

Die Analyse zeigt, dafs das Verhältnifs von Stickstoff zu Sauerstoff sich demjenigen sehr nähert, wie es in dem durch Schütteln mit atmosphärischer Luft gesättigten reinen Wasser vorhanden ist. Wahrscheinlich ist es, jedoch von mir nicht untersucht, dafs das Wasser, wo es in der Quelle zu Tage tritt, nur Kohlensäure und gar keine anderen Gase enthält.

Ueber die Chlorsalpetersäure- und die Bromsalpetersäure-Aether des Glycerins;

von *L. Henry* *).

Als dreiatomiger Alkohol mufs das Glycerin $(C_3H_5)(HO)_3$ mit der Salpetersäure eben so wie mit anderen einbasischen Säuren : der Chlorwasserstoffsäure, der Bromwasserstoffsäure, der Essigsäure u. s. w., drei verschiedene Aether bilden, durch das successive Eintreten von NO_2 an die Stelle von 1, 2 oder 3 Atomen Wasserstoff :

*) Compt. rend. LXX, 860.

Mononitrin $(C_3H_5)\begin{cases}(HO)_2\\ [NO_2]O\end{cases}$,

Dinitrin $(C_3H_5)\begin{cases}(HO)\\ ([NO_2]O)_2\end{cases}$,

Trinitrin $(C_3H_5)([NO_2]O)_3$.

Von diesen drei möglichen Derivaten ist bis jetzt nur das letzte bekannt; es ist der mit der ungeeigneten Benennung Nitroglycerin bezeichnete Körper, welcher in den letzten Jahren eine so traurige Berühmtheit erlangt hat.

Man darf nicht hoffen, dafs das Mononitrin und das Dinitrin direct durch Behandlung des Glycerins mit Salpetersäure dargestellt werden können; unter den Bedingungen, unter welchen die ätherbildende Einwirkung dieser Säure statt hat, ist diese Einwirkung eine vollständige und läfst sie bekanntlich das Trinitrin entstehen.

Ich habe versucht, diese Lücke in der Art auszufüllen, dafs ich nicht das Glycerin selbst, sondern seine noch unvollständigen, von der Chlorwasserstoffsäure und der Bromwasserstoffsäure sich ableitenden Aether, namentlich das Monochlorhydrin und das Dichlorhydrin, der Einwirkung der Salpetersäure unterwarf.

Man operirt wie bei der Darstellung des Trinitroglycerins. In ein angemessen erkaltetes Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, nach gleichen Volumen oder einem nahe kommenden Verhältnifs, trägt man, jedesmal nur kleine Mengen, Monochlorhydrin oder Dichlorhydrin ein; man rührt stark um; die beiden Flüssigkeiten mengen sich, ohne sich jedoch zu lösen; nach einiger Zeit sammelt sich Chloronitroglycerin auf der Oberfläche des Gemenges in Form einer öligen Schichte. Die Reaction geht sehr ruhig vor sich und die Wärmeentwickelung ist nicht sehr beträchtlich, namentlich bei Anwendung von Dichlorhydrin. Das Ganze wird in kaltes Wasser gegossen; die am Boden des Gefäfses sich ansammelnde farblose ölige Schichte wird mit

kohlensaurem Natrium gewaschen, dann mittelst Chlorcalcium entwässert.

Das Monochlorodinitrin $(C_3H_5)(NO_3)_2Cl$ bildet sich auch, in einer recht bemerkenswerthen Weise, bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Epichlorhydrin $(C_3H_5)ClO$. — Bekanntlich vereinigt sich dieser Körper durch Addition nicht nur mit den Wasserstoffsäuren der halogenen Elemente, HCl, HBr und HJ, sondern auch mit einigen Sauerstoffsäuren, namentlich mit der Essigsäure und hauptsächlich mit der unterchlorigen Säure. Der Gedanke kam mir, dafs er sich in solcher Weise auch zu der Salpetersäure verhalten könne; wie entfernt sie sich auch auf den ersten Blick zu stehen scheinen, zeigen in der That doch die Salpetersäure und die unterchlorige Säure gewisse Analogieen. Der Versuch entsprach meiner Erwartung : Das Epichlorhydrin vereinigt sich kräftig mit der rauchenden Salpetersäure; die beiden Flüssigkeiten lösen einander unter beträchtlicher Wärmeentwickelung; hat man nicht Sorge für gute Erkaltung getragen, so findet Oxydation und reichliche Entwickelung rother Dämpfe statt. — Das unmittelbare Product dieser Einwirkung ist das Monochloromononitroglycerin :

$$(C_3H_5)ClO + H(NO_3) = (C_3H_5)Cl(HO)(NO_3).$$

Durch weitere Einwirkung der Salpetersäure wird dasselbe zu Monochlorodinitroglycerin umgewandelt :

$$(C_3H_5)Cl(HO)(NO_3) + H(NO_3) = (C_3H_5)Cl(NO_3)_2 + H_2O\ *).$$

*) Diese Reaction kann man in einfacherer und mir als die richtige erscheinender Weise erklären : Das Epichlorhydrin ist in gewisser Beziehung, eben so wie das Aethylenoxyd $(C_2H_4)O$, einer wasserfreien Base vergleichbar; nun geben die wasserfreien Oxyde, eben so wie die s. g. Hydrate von Oxyden, mit den Säuren Salze unter Elimination von Wasser :

$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O;$$
$$(C_3H_5)ClO + 2HNO_3 = (C_3H_5)Cl(NO_3)_2 + H_2O.$$

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Epichlorhydrin wäre also der der Schwefelsäure auf einen einfachen Aether, auf $(C_2H_5)_2O$ z. B., analog.

Ich operire in folgender Weise. Zu rauchender Salpetersäure, welche mittelst gestofsenen Eises oder Schnee's abgekühlt ist, setze ich nach und nach Epichlorhydrin zu, sehr langsam nur und jedesmal nur in sehr geringer Menge, und namentlich unter Beachtung, dafs vor jedem neuen Zusatz die Flüssigkeit sich wieder gut abgekühlt habe. Es entwickelt sich kein Gas. Man giefst nach einiger Zeit die Flüssigkeit in kaltes Wasser; es scheidet sich ein sehr schweres farbloses Oel aus. Um darüber sicher zu sein, dafs die Einwirkung eine vollständige sei, wurde dieses Product in der Weise, wie es oben für das Monochlorhydrin und das Dichlorhydrin angegeben worden ist, der Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure unterworfen; die Operation wurde dann in der vorgeschriebenen Weise zu Ende geführt.

Diese Chlorsalpetersäureäther haben Eigenschaften, welche denen des Nitroglycerins ähnlich sind; nur bietet, da sie viel weniger reich an NO_3 sind, ihre Handhabung nicht dieselben Gefahren wie die des Nitroglycerins; keine der beiden neuen Verbindungen, obgleich dieselben äufserst verbrennlich sind, explodirt durch Stofs oder Schlag.

Dichloromononitrin $(C_3H_5)Cl_2(NO_3)$ *). — Es ist eine farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, einem salpetrigen ziemlich stechenden, wenn auch schwachen Geruche, zucker-

---

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Epichlorhydrin kann als eine neue Bestätigung für die Ansicht abgebend angesehen werden, welche man bezüglich dieses Körpers im Allgemeinen hat, den man als ein Oxychlorür von $(C_3H_5)'''$ betrachtet :

$$(C_3H_5)'''ClO = \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\left.\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\right\}O \; .$$

*) Man würde diese Verbindung auch durch die directe Vereinigung des Chlors mit dem salpetersauren Allyl $(C_3H_5)(NO_3)$ erhalten; da ich bis jetzt diese letztere Verbindung nicht zu meiner Verfügung hatte, konnte ich diese Reaction nicht realisiren.

artigem und stechendem Geschmack; es ist unlöslich oder wenig löslich in Wasser; es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether u. A.; sein specif. Gewicht ist = 1,465 bei + 10°. — Bei dem Erhitzen destillirt es etwas oberhalb des Siedepunktes des Dichlorhydrins, bei 180 bis 190°; bekanntlich haben die Salpetersäure-Aether einen von dem der entsprechenden Alkohole wenig verschiedenen Siedepunkt. Zugleich zersetzt es sich theilweise, wobei es sich gelb färbt und röthliche Dämpfe entwickelt. — Auf einem Platinblech an der Luft erhitzt, verbrennt es lebhaft mit weifser Flamme. — Wässeriges Aetzkali, selbst concentrirtes, wirkt auf es nicht ein. Alkoholische Kalilösung greift es, schon bei gewöhnlicher Temperatur, lebhaft an; es bilden sich salpetersaures Kalium und Chlorkalium nebst Epichlorhydrin, und schliefslich bildet sich wieder Glycerin. — Jodwasserstoffsäure in wässeriger Lösung greift es, wie das Nitroglycerin, in der Wärme an, und Jod wird dabei frei. — Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in alkoholischer Lösung reducirt es rasch, unter Auscheidung von Schwefel; wird die Lösung filtrirt, auf ihr halbes Volum eingedampft und mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein schwefelhaltiges Oel von gröfserem specifischem Gewichte als das des Wassers und von gelber Farbe aus, welches sich bei Einwirkung der Hitze zersetzt. Dieses Product, welches eine genauere Untersuchung verdient, ist wahrscheinlich ein Schwefelwasserstoffdichlorhydrin $(C_3H_5)Cl_2(HS)$.

Monochlorodinitrin $(C_3H_5)Cl(NO_3)_2$. — Seine Eigenschaften sind denen der vorhergehenden Verbindung ähnlich, nur bildet es ein dickflüssigeres, zäheres Liquidum. Sein specif. Gewicht ist = 1,5112 bei + 9°. — Es ist nicht flüchtig; doch habe ich es für gerathen gehalten, diesen Körper nur in sehr kleinen Mengen zu erhitzen. An der Luft auf Platinblech erhitzt, brennt es rasch und lebhaft, mit

weifser, stark glänzender Flamme. — Gegen Reagentien verhält es sich wie das Dichloromononitroglycerin.

Ich will hier beiläufig bemerken, dafs das specifische Gewicht der Aether, welche Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und beide Säuren mit dem Glycerin bilden in dem Mafse wächst, als Cl durch die Gruppe (NO_3) ersetzt wird :

	Spec. Gew.
$(C_3H_5)Cl_3$	1,347-1,417
$(C_3H_5)Cl_2(NO_3)$	1,465
$(C_3H_5)Cl(NO_3)_2$	1,5112
$(C_3H_5)(NO_3)_3$	1,595-1,600

Die beiden im Vorhergehenden besprochenen Verbindungen sind analysirt worden, und die dabei erhaltenen Zahlen stimmen zu den ihnen hier beigelegten Formeln.

Das Dibromhydrin, das Epibromhydrin und das Chlorobromhydrin verhalten sich gegenüber der Salpetersäure wie die entsprechenden Chlorverbindungen. Dasselbe gilt nicht für das Chlorojodhydrin und das Bromojodhydrin ; bekanntlich zersetzt die concentrirte Salpetersäure die Jodverbindungen der Alkoholradicale; auch verhalten sich bei der Einwirkung der Salpetersäure diese Chlorojodhydrine und Bromojodhydrine des Glycerins wie die correspondirenden einfach gechlorten und gebromten Producte, unter Ausscheidung von freiem Jod.

Ich werde später in einer ausführlicheren Abhandlung über die Glycerinverbindungen diese Bromsalpetersäure- und Chlorbromsalpetersäure-Aether des Glycerins beschreiben und hier auch die Details der Analysen der in dem vorliegenden Aufsatze besprochenen Verbindungen mittheilen.

Ich will schliefslich dem Gesagten noch hinzufügen, dafs die Analogie, welche zwischen dem Dichlorhydrin des Glycerins und dem Einfach-Chlorwasserstoffsäure-Aether des Glycols, $(C_2H_4)Cl(HO)$ und zwischen dem Epichlorhydrin und

dem Aethylenoxyd, $(C_2H_4)O$, existirt, mich hoffen läfst, dafs diese Glycol-Derivate sich gegen Salpetersäure wie die correspondirenden Glycerin-Derivate verhalten und den Salpetersäure-Aether $(C_2H_4)(NO_3)_2$ und den Chlorsalpetersäure-Aether $(C_2H_4)Cl(NO_3)$ des Aethylenglycols geben werden.

Ich behalte mir vor, später auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Ueber die Nichtexistenz des Chlorcyanwasserstoffs 2 CyCl . CyH;

von *Alex. Naumann* und *Emil Vogt.*

Der von Wurtz *) dargestellte und durch die Formel 2 CyCl . CyH bezeichnete Chlorcyanwasserstoff könnte bei höherer Temperatur möglicherweise in 3 Molecule, in 2 CyCl und 1 CyH, sich spalten und dann die Prüfung durch den Versuch zulassen, ob bei dampfförmigen Körpern auch der Zerfall in *drei* Molecule bei steigender Temperatur dieselben Gesetzmäfsigkeiten zeige, welche früher **) für die Dissociation von Gasen abgeleitet und für in zwei Molecule sich spaltende Körper an vorliegenden Thatsachen nachgewiesen wurden.

Wurtz selbst betrachtet das von ihm erhaltene Product als „eine wenig beständige Verbindung von Chlorcyan mit Cyanwasserstoff, die 2 CyCl . CyH enthält.“ Der Versuch der Darstellung von Chlorcyanwasserstoff und die nähere Unter-

*) Diese Annalen LXXIX, 281 bis 283.

**) Vgl. Naumann, diese Annalen Suppl.-Bd. V, 341 bis 367 und Suppl.-Bd. VI, 203 bis 208.

suchung der erhaltenen Producte haben uns den Beweis geliefert, dafs eine chemische Verbindung nach dem durch die Formel 2CyCl.CyH ausgedrückten festen Verhältnifs nicht besteht, sondern dafs der s. g. Chlorcyanwasserstoff nur eine Mischung von Chlorcyan und Cyanwasserstoff ist.

Nach der Angabe von Wurtz wurde in wässerige Blausäure, die sich in einer durch Eis abgekühlten Retorte befand, Chlor eingeleitet. Die Retorte stand mit einer abgekühlten Vorlage in Verbindung, und an diese schlofs sich ein mit Wasser theilweise gefüllter Kugelapparat an, wodurch sich der Verlauf der Einwirkung des Chlors beurtheilen und dem entsprechend die Entwickelung des letzteren regeln liefs. Die nach einiger Zeit an der Oberfläche sich ansammelnde ölartige Flüssigkeitsschicht wurde 3 mal je mit der Hälfte ihres Volums Wasser von 0° gewaschen, über Chlorcalcium gestellt und aus dem Wasserbade destillirt, wobei die Dämpfe noch durch eine Röhre mit Chlorcalcium strichen. Die Flüssigkeit begann bei 16° zu sieden und es stieg die Temperatur schliefslich bis zu 19,5°. Das spec. Gewicht des erhaltenen Destillats, welches als der Wurtz'sche Chlorcyanwasserstoff angesprochen werden durfte, wurde zu 1,068 gefunden, bei 0° bezogen auf Wasser von 4°. Wurtz giebt zwar an, der Chlorcyanwasserstoff sei specifisch leichter als Wasser, scheint aber hierfür das Obenaufschwimmen in der Retorte allein in Betracht gezogen zu haben, da er eine Bestimmung des spec. Gewichts nicht anführt. In der Retorte jedoch befindet sich nach beendeter Einwirkung eine wässerige Salzsäure, welche bei nicht allzugrofser Verdünnung der ursprünglich angewandten wässerigen Blausäure die ausgeschiedene Flüssigkeit zu tragen vermag. Indessen schon nach dem ersten Waschen der letzteren mit Wasser bildete dieses die obere Schicht. Das besagte Destillat war, wie der Wurtz'sche Chlorcyan-

wasserstoff, in einer Kältemischung von gestofsenem Eis und Kochsalz nicht zum Erstarren zu bringen.

Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurde die in ein Glaskügelchen eingeschmolzene Substanz mit einer Natronlauge von dem spec. Gewicht 1,3 in einem Glase mit gut schliefsendem Stöpsel gelinde im Wasserbad erwärmt, bis nach dem Zerspringen des Kügelchens die Flüssigkeit wieder klar geworden war. Dann wurde mit Salpetersäure übersättigt, zur vollständigen Verjagung des Cyanwasserstoffs 2 bis 3 Stunden im Becherglas erwärmt und das Chlor als Chlorsilber gewogen.

Nachstehende Tabelle giebt unter II den Chlorgehalt der vorstehend bezeichneten Substanz; unter III denjenigen nach fernerem 2 maligem Waschen mit ganz reinen Mengen Eiswasser und Destillation über Chlorcalcium; unter I denjenigen eines nach der Wurtz'schen Vorschrift von Neuem dargestellten Products nach nur 2 maligem Waschen mit kleinen Mengen Eiswasser und Destillation über Chlorcalcium; unter IV die von Wurtz gefundenen Chlorgehalte seiner „mit einer kleinen Menge eiskalten Wassers" gewaschenen Producte :

Procentgehalte an Chlor

	I nach 2 maligem Waschen mit kleinen Mengen	II nach 3 maligem Waschen je mit dem halben Volum	III nach fernerem 2 maligem Waschen mit ganz kleinen Mengen	IV Wurtz fand für verschiedene nach demselben Verfahren dargestellte Producte	berechnet für 2 CyCl.CyH
	36,6 36,4	45,8 45,5 44,8	53,1 53,5	48,1 46,0 49,2 47,4	47,33
Im Mittel	36,5	45,4	53,3		47,33

Je mehr man also mit eiskaltem Wasser wascht, um so reicher an Chlor d. h. an Chlorcyan werden allmälig die

erzielten Producte, welches Ergebnifs nicht ganz dasselbe besagt, wie die Wurtz'sche Behauptung, dafs eine grofse Menge Wasser den Chlorcyanwasserstoff zerlege, unter Entziehung von Cyanwasserstoff. Schon hiernach möchte eine gröfsere Berechtigung vorliegen, auch diejenigen Producte, deren Chlorgehalt nahezu dem durch die Formel 2 CyCl . CyH gegebenen Zusammensetzungsverhältnifs entspricht, für eine Mischung von Chlorcyan und Cyanwasserstoff auszugeben, anstatt sie als eine „wenig beständige" Verbindung zu betrachten.

Die weiterhin ausgeführten Dampfdichtebestimmungen erheben aber die Nichtexistenz einer Verbindung nach festem Verhältnifs von der Zusammensetzung 2 CyCl . CyH zur Gewifsheit. Zur Ermittelung der Dichte für 0° wurde in den oben abgesprengten Mantel eines Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats gestofsenes Eis und Eiswasser eingebracht; für 12° und 16° wurde Wasser von diesen Wärmegraden, für 100° in gewöhnlicher Weise Wasserdampf angewandt.

Für das in seinem Chlorgehalt (45,4 pC.) der Zusammensetzung 2 CyCl . CyH (47,33 pC. Chlor) am Meisten entsprechende Product wurden folgende Dampfdichten gefunden, bezogen auf Luft unter gleichen Umständen :

Dampfdichten des s. g. Chlorcyanwasserstoffs :

Substanzmenge	Temperatur	Druck	Volum	Dichte: gefunden	Dichte: berechnet für eine Mischung von Chlorcyan und Cyanwasserstoff von 45,4 pC. Chlor	Dichte: berechnet für eine Mischung von 3 CyCl u. 1 CyH	Dichte: berechnet für die Verbindung 2 CyCl . CyH
0,0429 Grm.	0°	171mm	89,5 CC.	1,65			
„	12	177,5	89,1	1,66			
„	100	220	95	1,64	1,67 *)	1,78	6,18
0,2040 Grm.	16	506	146,1	1,64			
„	[illegible]	601	161,2	1,69			

*) Diese theoretische Dichte einer Mischung von Chlorcyan (Moleculargewicht = 61,5) und Cyanwasserstoff (Moleculargewicht =

Es fallen also die durch den Versuch gefundenen Dampfdichten mit dem für das *Gemisch* in Gasform berechneten spec. Gewicht zusammen. Da nun die Dichtebestimmungen besonders auch für niedrige Temperaturen ausgeführt wurden, bei welchen die angebliche Verbindung entstehen und bestehen soll, so ist hiernach der Beweis erbracht, *dafs ein Chlorcyanwasserstoff als eine chemische Verbindung nach festem Verhältnifs von der Zusammensetzung* 2 CyCl . CyH *nicht existirt.*

Zum Ueberflufs wurden noch — um volle Gewifsheit darüber zu erlangen, dafs das flüssige Chlorcyan auch bei so niederen Beobachtungstemperaturen, wie sie in vorstehender Tabelle aufgeführt sind, mit dem durch die Formel CyCl bezeichneten Molecul in Gasform auftrete — für das aus den Mischungen von Chlorcyan und Cyanwasserstoff durch Zusammenbringen mit überschüssigem Quecksilberoxyd, Trocknen durch Chlorcalcium und Destillation erhaltene flüssige Chlorcyan entsprechende Dampfdichtebestimmungen vorgenommen. Für Temperaturen von 55 bis 95° fand Salet *)

27), welche 45,4 pC. Chlor ergiebt, berechnet sich in folgender Weise. Wenn M das Gewicht eines Moleculs, für Gasmischungen das mittlere Gewicht eines Moleculs bezeichnet, so ist die theoret. Dichte $D = \frac{M}{28,94}$. Es enthalten nun 100 Gewichtstheile unserer Substanz $\frac{61,5}{35,5} . 45,4 = 78,7$ pC. oder $\frac{78,7}{61,5}$ Moleculargewichte Chlorcyan und $100 - 78,7 = 21,3$ pC. oder $\frac{21,3}{27}$ Moleculargewichte Cyanwasserstoff. Folglich ist das mittlere Gewicht eines Moleculs der Mischung $\frac{100}{\frac{78,7}{61,5} + \frac{21,3}{27}}$, und demnach die theoretische Dampfdichte der Mischung $D = \frac{100}{\left(\frac{78,7}{61,5} + \frac{21,3}{27}\right) 28,94}$ $= 1,67$.

*) Diese Annalen CXXXVI, 145.

nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren, also bei gewöhnlichem Druck, die Dampfdichte dieses Körpers zu 2,13, entsprechend der Formel CyCl. Mit dem Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparat wurden folgende Ergebnisse erzielt :

Dampfdichte des Chlorcyans :

Substanzmenge	Temperatur	Druck	Volum	Dichte	
				gefunden	berechnet für CyCl
0,0350 Grm.	0°	121mm	80,5 CC.	2,11	
„	7	123,5	79,7 *)	2,19	2,125
„	100	156	85,1	2,11	

Nach diesen Beobachtungen kommt dem flüssigen Chlorcyan bis zu 0° herab eine der Formel CyCl entsprechende Dampfdichte zu, wodurch die aus den beobachteten Dampfdichten des s. g. Chlorcyanwasserstoffs oben gezogene, ohnehin schon gerechtfertigte Schlufsfolgerung eine noch sicherere experimentelle Begründung erhält.

Die verhältnifsmäfsig rasche Umwandlung des s. g. Chlorcyanwasserstoffs zu festem Chlorcyan in einer Chloratmosphäre schien seither einen engen Zusammenhang beider Körper hinsichtlich ihrer Constitution zu erweisen, so dafs man den s. g. Chlorcyanwasserstoff als festes Chlorcyan betrachtete, in welchem 1 Atom Chlor durch 1 Atom Wasserstoff ersetzt sei. Vergleichende Versuche zeigten uns aber, dafs auch flüssiges Chlorcyan beim Zusammenstehen mit trockenem Chlor sich über Nacht in einen weifsen Körper verwandelt hatte.

Bei dieser Gelegenheit wurde die von Bineau **) für 272° bestimmte, der Formel Cy_3Cl_3 entsprechende Dampfdichte des festen Chlorcyans für die verhältnifsmäfsig niedrige Temperatur von 185° bestätigt gefunden. Für die betreffende

*) Die Abnahme des Volums trotz höherer Temperatur erklärt sich durch ein unterdefs erfolgtes Steigen des Barometers um 3,5mm.

**) Ann. chim. phys. 1838, LXVIII, 425.

im Anilindampfbad ausgeführte Dampfdichtebestimmung wurde die bei vorbeschriebenen Untersuchungen erhaltene Substanz, nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen durch die Luftpumpe über Schwefelsäure, in der Weise weiter gereinigt, dafs der das unreine feste Chlorcyan enthaltende Schenkel eines winkelförmig gebogenen, ausgepumpten und dann an der ausgezogenen Spitze zugeschmolzenen Glasrohrs in ein Gefäfs mit siedendem Anilin tauchte und dadurch ein reines festes Chlorcyan in den anderen kalten Schenkel überging.

Dampfdichte des festen Chlorcyans :

	Substanz-menge	Tem-peratur	Druck	Volum	Dichte	
					gefunden	berechnet für Cy_3Cl_3
Naumann:	0,0709 Grm.	185°	132mm	83,6 CC.	6,32	6,38
Bineau :	0,421	272	757		6,35	

Noch sei die Beobachtung angefügt, dafs sich, nachdem bei einer versuchten Darstellung des s. g. Chlorcyanwasserstoffs die oben abgeschiedene Flüssigkeitsschicht in der von aufsen durch Eis abgekühlten Retorte mit dem sonstigen noch stark nach Blausäure riechenden Retorteninhalte über Nacht zusammengeblieben war, aus dieser Schicht eine Krystallmasse in der Flüssigkeit gebildet hatte, von welcher aus sich Bläschen von Kohlensäure entwickelten, bis sie nach etwa 2 Tagen fast vollständig in Salmiak übergegangen war. Es hatte sonach zunächst flüssiges Chlorcyan, CyCl, sich in festes Chlorcyan, Cy_3Cl_3, und dieses mit Wasser sich in Kohlensäure und Salmiak umgesetzt nach der Gleichung :

$$Cy_3Cl_3 + 6 H_2O = 3 CO_2 + 3 NH_4Cl.$$

In gleicher Weise wurde an den beim Einleiten von Chlor in wässerige Blausäure in der Vorlage sich absetzenden Krystallen, welche auch nach ihrer physikalischen Beschaffenheit als festes Chlorcyan angesprochen werden durften, ein allmäliger, der Einwirkung von Wasser bei niederer Temperatur zuzuschreibender Uebergang in Salmiak beobachtet.

Giefsen, 12. Mai 1870.

Ueber Uroxansäure und die chemische Constitution der Harnsäure;

von *Adolph Strecker*.

Die von mir entwickelte*) Constitutionsformel der Harnsäure läfst sich mit allen bekannten Verwandlungen dieser Säure leicht in Einklang bringen, ausgenommen mit der von Städeler**) gegebenen Formel $G_5H_{10}N_4\Theta_6$. Eben so wenig konnte W. Gibbs***) seine Constitutionsformel der Harnsäure mit der Städeler'schen Formel der Uroxansäure in Uebereinstimmung bringen, und er zog deshalb von obiger Formel 2 Mol. Wasser (die er als Krystallwasser annahm) ab. Ich wurde dadurch zu einer genaueren Untersuchung der Uroxansäure namentlich zum Zweck der Feststellung ihrer Formel veranlafst.

Städeler erhielt die Uroxansäure, indem er Harnsäure in überschüssiger ziemlich concentrirter Kalilauge gelöst einige Tage hindurch nahe zum Sieden erhitzte und dann die Lösung längere Zeit in offenen Gefässen stehen liefs. Nach Verlauf eines halben Jahres waren die angewendeten 8 bis 10 Grm. Harnsäure verschwunden und es hatten sich Krystalle von uroxansaurem Kali gebildet.

Bei Wiederholung dieses Versuchs ging ich von der Ansicht aus, dafs das Kochen der Harnsäure mit Kalilauge, weil dadurch keine Zersetzung derselben herbeigeführt wird, unterlassen werden könne, und liefs daher eine Lösung von reiner Harnsäure in einem mit Papier nur lose bedecktem Gefäfs stehen. Auch hierbei schied sich allmälig, indem die

*) Diese Annalen CXLVI, 144.

**) Daselbst LXXX, 120.

***) Sill. Am. Journ. [2] XLVI, 289.

Lauge Kohlensäure anzog, das sogenannte saure harnsaure Kali aus, und blieb monatelang wesentlich unverändert. Ich schlofs daher durch Einführung eines Kalirohres den Eintritt von Kohlensäure, aber nicht den Luftzutritt, ab. Nachdem die Lösung über ½ Jahr gestanden hatte, wurde auf Zusatz von Salzsäure keine Harnsäure mehr gefällt. Die alkalische Lösung schied, auf — 5 bis — 10° erkaltet, eine reichliche Krystallisation von uroxansaurem Kali aus. Die Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt, und durch Zusatz von Salzsäure die Uroxansäure gefällt. Sie fiel dabei aus der concentrirten Lösung des Kalisalzes sogleich als feines Krystallmehl nieder, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Die vollkommen trockene Säure zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung.

0,3279 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,3225 Kohlensäure und 0,1145 Wasser.

0,2480 Grm. gaben nach dem Glühen mit Natronkalk 0,9990 Platinsalmiak.

Die so gefundene procentische Zusammensetzung stelle ich mit der von Städeler gefundenen zusammen :

	Strecker	Städeler
C	26,82	26,89
H	3,88	4,17
N	25,30	—
O	44,00	—
	100,00.	

Ich berechne hieraus, gestützt auf die unten angeführten Analysen der Salze, die Formel $C_5H_8N_4O_6$, welche sich durch einen Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff von Städeler's Formel unterscheidet.

	Berechnet		Berechnet
C_6	27,27	C_6	27,03
H_8	3,64	H_{10}	4,50
N_4	25,45	N_4	25,23
O_6	43,64	O_6	43,24
	100,00		100,00.

Es kann hiernach kein Zweifel sein, dafs die Uroxansäure nur 8 und nicht 10 At. Wasserstoff enthält. Zu demselben Resultate gelangte ich durch die Analyse der Salze.

Das Kalisalz giebt, in wässeriger Lösung mit Silberlösung versetzt, einen weifsen flockigen Niederschlag, der mit kaltem Wasser sich auswaschen liefs. Nach dem Trocknen an der Luft stellte er ein schneeweifses krystallinisches Pulver dar.

0,5170 Grm. davon verloren bei 108° nur 0,004, wobei eine sehr schwache gelbliche Färbung eintrat. Beim Erhitzen über freiem Feuer schmilzt das Salz, stöfst weifse, nach Cyansäure riechende Dämpfe aus und verglimmt zuletzt zu Silber. Es hinterblieben hierbei 0,2555 Grm. oder 49,71 pC. des getrockneten Salzes.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben 0,4230 Grm. Silbersalz 0,2095 Kohlensäure und 0,0580 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_6	13,81	13,51
H_6	1,38	1,52
Ag_2	49,77	49,71
N_4	12,91	—
O_6	22,13	—
	100,00.	

Die Formel $C_6H_8Ag_2N_4O_6$ würde 1,83 pC. Wasserstoff verlangen. Es ist diefs das einzige von Krystallwasser freie Salz der Uroxansäure, welches ich untersucht habe.

Uroxansaures Kali. — Die Darstellung dieses Salzes ist oben beschrieben; lufttrocken bildet es feine perlmutterglänzende Blättchen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,5060 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,2445 schwefelsaures Kali.
0,3050 Grm. gaben 0,1882 Kohlensäure und 0,1022 Wasser.

II. 0,4338 Grm. gaben 0,2080 schwefelsaures Kali.

Die Analysen stimmen zunächst mit der Formel $C_5H_{13}N_4O_{9\frac{1}{2}}K_2$ überein, doch wäre auch die Formel $C_5H_{12}N_4O_9K_2$ annehmbar.

Berechnet				Gefunden I.	Gefunden II.	Städeler
C_5	16,71	C_5	17,14	16,82	—	17,20
H_{13}	3,62	H_{12}	3,43	3,72	—	3,88
N_4	15,60	N_4	16,00	—	—	15,87
$O_{9\frac{1}{2}}$	42,35	O_9	41,14	—	—	—
K_2	21,72	K_2	22,29	21,66	21,50	21,80.

Das in dem Salz enthaltene Krystallwasser ist schwierig zu bestimmen, da es erst nahe bei der Zersetzungstemperatur vollständig entweicht.

0,4338 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0626 Grm. oder 14,4 pC., bei 160°, wobei eine theilweise Zersetzung stattgefunden hatte, 0,0748 Grm. oder 17,2 pC. im Ganzen.

0,3050 Grm. verloren bei 100° 0,0690 Grm. oder 13,6 pC., dann bei allmälig gesteigerter Temperatur bei 120° 15,2 pC., bei 130° 15,8 pC., bei 140° 16,2 pC. (wobei eine theilweise, durch gelbe Färbung einzelner Theile ersichtliche Zersetzung eintrat). Städeler fand, dafs sein uroxansaures Kali bei 100° 14,79 pC. Wasser verlor. Wenn die Formel des krystallisirten Salzes $C_5H_6K_2N_4O_6 + 3\,H_2O$ ist, so beträgt der Krystallwassergehalt 15,4 pC. Enthält das Salz noch ½ Mol. Krystallwasser mehr, so sind darin 17,5 Wasser enthalten.

Eine kalt gesättigte Lösung von uroxansaurem Kali giebt mit Chlorbaryum einen reichlichen flockigen Niederschlag, der nach kurzer Zeit sich in ein glänzendes Krystallpulver verwandelt. In kochendem Wasser löst es sich und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Auch dieses *Barytsalz* enthält Krystallwasser, welches jedoch bei 100 bis 110° vollständig zu entweichen scheint.

Bei 150⁰ tritt unter gelber Färbung ein weiterer, jedoch nur unerheblicher Gewichtsverlust ein, der ohne Zweifel auf einer beginnenden Zersetzung beruht.

1,1005 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110⁰ 0,2357 Grm. oder 21,4 pC. Wasser. Bei 150⁰ betrug der Gesammtverlust 0,2467 Grm. oder 22,4 pC.

0,2650 Grm. des bei 110⁰ getrockneten Salzes gaben 0,1730 schwefelsauren Baryt oder 38,37 pC. Baryum.

Der Formel $G_5H_6Ba_2N_4O_6$ entspricht ein Gehalt von 38,59 pC. Baryum. — Das krystallisirte Salz enthält noch 5 Mol. Krystallwasser (berechnet 20,2 pC.).

Endlich habe ich noch das *Kalksalz* dargestellt. Eine Lösung von uroxansaurem Kali giebt mit Chlorcalcium einen voluminösen krystallinischen Niederschlag. In kochendem Wasser gelöst und mit Weingeist versetzt, scheidet er sich beim Erkalten in weifsen Krystallnadeln aus, die getrocknet eine seidenartige weiche und lockere Masse bilden.

0,7500 Grm. lufttrockener Krystalle gaben 0,3160 schwefelsauren Kalk, entsprechend 12,38 pC. Calcium. Der Formel $G_5H_6Ca_2N_4O_6 + 4H_2O$ entspricht ein Gehalt von 12,12 pC. Calcium. Beim Trocknen bei 105⁰ hatte obige Menge 0,1700 Grm. an Gewicht verloren, also 22,7 pC., etwas mehr als dem berechneten Gehalt an Krystallwasser (21,8 pC.) entspricht.

Es ist hiernach kein Zweifel, dafs die Formel der Uroxansäure $G_5H_8N_4O_6$ ist, und auch nicht der geringste Grund vorhanden, anzunehmen, dafs darin noch Krystallwasser enthalten sei.

Die Entstehung der Uroxansäure erklärt sich daher nicht, wie Städeler annahm, durch blofses Eintreten von Wasser, sondern die Uroxansäure ist ein *Oxydationsproduct* der Harnsäure, und der Luftzutritt ist zu ihrer Bildung nothwendig. Folgende Gleichung erklärt ihre Entstehung :

$$G_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = G_5H_8N_4O_6.$$

Ich habe zu Anfang angegeben, dafs ich aus der von mir gegebenen Constitutionsformel der Harnsäure die Unmöglichkeit der Städeler'schen Formel der Uroxansäure erschlossen hätte. In der That kann nach dem Schema *)

```
      /N(ꞒN)—NH—ꞒH2
ꞒƟ                |
      \NH — ꞒƟ — ꞒƟ
```

1 Atom Sauerstoff in das Glied ꞒH$_2$ eintreten; N(ꞒN) (ein Rest des Cyanamids) kann durch Aufnahme von H$_2$Ɵ in NH—ꞒƟ—NH übergehen, und durch Oeffnung der geschlossenen Kette kann nochmals H$_2$Ɵ an irgend einem Glied (z. B. bei NH—ꞒƟ) eintreten; durch abermaligen Eintritt von H$_2$Ɵ müfste aber der Zusammenhang der ganzen Kette zerstört werden.

Die Stelle, an welcher das erwähnte zweite Molecul Wasser eintritt, ist erst noch durch weitere Versuche zu ermitteln. Nur *beispielsweise* gebe ich folgende Formel der Uroxansäure :

HƟ . ꞒƟ-NH-ꞒƟ-NH-NH-Ꞓ(HƟ)H-ꞒƟ-ꞒƟ-NH$_2$.

Die Veränderungen, welche das Eintreten von 1 At. Sauerstoff und 2 Mol. Wasser in der Harnsäure hervorgebracht hat, sind sehr characteristisch. Während die Harnsäure der Einwirkung von Säuren und Alkalien energisch Widerstand leistet, ist die Uroxansäure aufserordentlich leicht zersetzbar. Schon das blofse Kochen mit Wasser genügt, um sie unter lebhaftem Aufbrausen (Entwickelung von Kohlensäure) zu zersetzen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs gerade die Structur der Harnsäure in einer geschlossenen Kette wesentlich ihre Angreifbarkeit vermindert.

---

*) In der 5. Auflage meines Lehrbuchs der organischen Chemie S. 799 habe ich schon vermuthungsweise die richtige Formel der Uroxansäure gegeben.

Kolbe *) hat kürzlich eine andere Constitutionsformel der Harnsäure (und ihrer Oxydationsproducte) aufgestellt, indem er sie als Cyanamidderivat der Oxymalonsäure auffafst und ihre Formel

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CO,\ CN}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}\quad \left\{\begin{matrix}\mathrm{CO,\ CN}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$$

schreibt.

Diese Formel erklärt zunächst durchaus nicht die *einzige* bekannte *Spaltungsweise* der Harnsäure, nämlich die glatte Zerlegung derselben in Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak, welche ich vor einigen Jahren entdeckte **). Sie ist ferner nicht in Uebereinstimmung zu bringen mit der Zusammensetzung der Uroxansäure, wie ich sie im Vorhergehenden begründet habe. Zwar könnte man mit Zugrundelegung von Kolbe's Formel der Harnsäure der Uroxansäure die Structurformel

$$\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{HO}\end{matrix}\!\!>\mathrm{C}<\!\!\begin{matrix}\mathrm{CO{-}NH{-}CO{-}NH_2}\\ \mathrm{CO{-}NH{-}CO{-}NH_2}\end{matrix}$$

geben, welche jedoch unannehmbar ist, weil sie voraussetzt, dafs C zweimal OH binde, was bekanntlich allen Erfahrungen widerspricht.

Endlich giebt sie keinen Aufschlufs über die schwierige Zersetzbarkeit der Harnsäure, da man im Gegentheil voraussetzen sollte, das Glied C(NH)H, am Ende der Kette, müfste leicht die Elemente des Wassers aufnehmen.

Was Kolbe's Formeln der *Oxydationsproducte* der Harnsäure betrifft, so sind sie zum Theil, wie z. B. die der Alloxansäure, Oxalursäure und Hydantoïnsäure, mit den gewöhnlich angenommenen Structurformeln ganz übereinstim-

---

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft III, 183.

**) Diese Annalen CXLVI, 144.

mend. Die Oxalursäure z. B. schreibt Kolbe $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C\Theta, C\Theta H_2N\\ H\end{matrix}\right\}N\\ C\Theta, \Theta H\end{matrix}\right.$.

Ich gebe in meinem Lehrbuch ihr die Formel $\begin{matrix}C\Theta\text{-}NH\text{-}C\Theta\text{-}NH_2\\ |\\ C\Theta.\Theta H\end{matrix}$,

welche denselben Gedanken, nur in deutlicherer Weise, wie Kolbe's Formel ausdrückt.

Für das Alloxan, die Parabansäure und das Hydantoïn, welche von obigen Säuren sich durch Mindergehalt von $H_2\Theta$ unterscheiden, nimmt Kolbe an, dafs darin statt des Theils $C\Theta.NH_2$ der um $H_2\Theta$ verminderte Rest CN enthalten sei.

Zunächst ist zu bemerken, dafs die Verwandlung der erwähnten Säuren in Alloxan, Parabansäure oder Hydantoïn nicht ausführbar ist, wohl aber die umgekehrte Verwandlung. Ferner behalten Alloxan, Parabansäure und Hydantoïn, nach Kolbe's Formulirung, das in der Alloxansäure, Oxalursäure und Hydantoïnsäure enthaltene Glied $C\Theta.\Theta H$, welches sie zu bestimmten Säuren stempelt. Die Parabansäure erhält z. B. die

Formel $\begin{matrix}C\Theta\text{-}NH\text{-}CN\\ |\\ C\Theta.\Theta H\end{matrix}$ (nach der jetzt gebräuchlichen Bezeichnungsweise). Die Parabansäure ist aber keine Carbonsäure; sie vereinigt sich nicht mit Ammoniak zu einem Ammoniumsalz, sondern zu einem Amid (Oxaluramid), und mit Anilin bildet sich Phenyloxaluramid. Mit Alkalien vereinigt sie sich (analog wie das Alloxan) zu oxalursauren Salzen. Das Alloxan und das Hydantoïn geben eben so wenig Ammoniumsalze; ersteres giebt damit das wenig bekannte Verwandlungsproduct, die Mycomelinsäure. Es scheint mir hiernach weit richtiger zu sein, in dem Alloxan, der Parabansäure und dem Hydantoïn das die entschiedenen Säuren characterisirende Glied $C\Theta.\Theta H$ nicht anzunehmen, sondern ihre Formel etwa in der von mir früher entwickelten Weise auszudrücken.

Die von mir gegebene Structurformel des *Hydantoïns*

$$CO\begin{matrix}/NH-CH_2\\ |\\ \backslash NH-CO\end{matrix}$$

entspricht der von Baeyer *) entdeckten Bildungsweise dieses Körpers aus Monobromacetylharnstoff $CO\begin{matrix}/NH_2\\ \backslash NH-CO.CH_2Br\end{matrix}$, durch Behandlung mit weingeistigem Ammoniak. Indem HBr austritt, schliefst sich die Kette. Nimmt man für das Hydantoïn die Formel $\begin{matrix}CH_2-NH-CN\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$ an, so müfste eine völlige Umlagerung der Atome hierbei stattfinden. So lange inzwischen Kolbe einen Unterschied zwischen dem Amid der Carbaminsäure und dem Diamid der Kohlensäure (also wohl auch zwischen dem Amid der Oxaminsäure und dem Diamid der Oxalsäure u. s. w.) annehmen zu müssen glaubt, sind Discussionen dieser Art zwecklos.

Ueber den Einflufs des Wassers auf die wechselseitige Zersetzung von Salzen und die sie begleitenden Wärmewirkungen;

von *C. Marignac* **).

Thomsen hat vor Kurzem eine Abhandlung veröffentlicht ***), welche sehr wichtige und sehr gut ausgeführte Untersuchungen über die bei wechselseitigen Zersetzungen

*) Diese Annalen CXXX, 158.

**) Aus d. Archives des sciences physiques et naturelles, nouv. pér., XXXVI, 319 mitgetheilt.

***) Pogg. Ann. CXXXVIII, 65.

von Salzen *) vor sich gehenden Wärmewirkungen und über die Folgerungen enthält, welche man daraus bezüglich der chemischen Kraft ableiten kann, die sie hervorbrachte und für die sie das Mafs abgeben.

Diese Abhandlung hatte für mich um so mehr Interesse, da ich vor langer Zeit bereits ähnliche Versuche und in derselben Absicht begonnen hatte. Doch war ich da noch in dem Vorbereitungsstadium für diese Untersuchungen, sofern ich eher durch mehrfach abgeänderte als durch sehr genaue Versuche die Rolle des Wassers bei diesen Reactionen kennen zu lernen suchte. Ich gestehe selbst, dafs, wenn ich bisher diese Arbeit nicht mit mehr Thätigkeit gefördert habe, diefs daran lag, dafs ich mehr und mehr die Schwierigkeit einsah, diesem Einflufs des Wassers Rechnung zu tragen oder die Umstände ausfindig zu machen, unter welchen dieser Einflufs klein genug ist, um vernachlässigt werden zu können. Alle Chemiker, welche sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt haben, haben diesen Einflufs der gröfseren oder geringeren Verdünnung der angewendeten Lösungen wohl erkannt und anempfohlen, sich nur so stark verdünnter Flüssigkeiten zu bedienen, dafs man die aus noch weiterer Verdünnung resultirenden Wärmewirkungen vernachlässigen könne; aber es scheint nicht, dafs sie mit hinreichender Genauigkeit den Verdünnungsgrad ermittelt hätten, welchen man hierfür erreichen müfste, und noch weniger, dafs sie denselben wirklich erreicht hätten. Namentlich läfst sich für die bis jetzt über diesen Gegenstand veröffentlichte beträchtlichste Arbeit, die von Favre und Silbermann **),

*) Unter dieser allgemeinen Bezeichnung verstehe ich alle die Reactionen, welche zwischen den Säuren, den Basen und den Salzen in Lösung in Wasser vor sich gehen können.

**) Ann. chim. phys. [3] XXXVII, 406.

wenn gleich bezüglich des Ganges der Versuche hier nur wenige Einzelnheiten angegeben sind, leicht ersehen, dafs der von diesen Forschern benutzte Apparat die Anwendung genügend verdünnter Lösungen nicht gestattete, und dafs, wenn Dieselben glaubten — was sie als nothwendig gelten lassen — dafs sie mit solchen Flüssigkeiten operirt hätten, für welche die aus der Einwirkung des Wassers resultirenden Wärmewirkungen vernachlässigt werden können, diefs darauf beruhte, dafs ihr Apparat für geringe Temperaturveränderungen ganz unempfindlich war. Auch sind die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen oft von der Wahrheit sehr entfernt, mindestens für solche chemische Reactionen, welche nur zu Wärmewirkungen von geringer Intensität Veranlassung geben.

Thomsen selbst hat in seiner neueren Arbeit meiner Ansicht nach diesem Umstand nicht die ganze Beachtung zugewendet, welche derselbe verdient, und wenn er auch unter den günstigsten Bedingungen gearbeitet hat, indem er nur sehr verdünnte Lösungen und soweit als möglich gleich stark verdünnte Lösungen (200 Aeq. Wasser auf je 1 Aeq. Salz) anwendete, so scheint es mir doch nicht erwiesen, dafs der Einflufs des Wassers in seinen Versuchen zu vernachlässigen gewesen wäre, und folglich auch nicht, dafs den auf seine Beobachtungen sich gründenden Rechnungen die Genauigkeit zukommen könne, welche er denselben beilegt.

Mit Rücksicht auf diese Erwägungen und um auf diesen Umstand die Aufmerksamkeit der Forscher zu lenken, welche sich mit derartigen Untersuchungen beschäftigen, entschliefse ich mich zur Veröffentlichung der allgemeinen Resultate meiner Versuche über die Wärmewirkungen, welche durch die Verdünnung von Lösungen hervorgebracht werden, und der Folgerungen, welche daraus bezüglich der dem Wasser bei

wechselseitigen Zersetzungen von Salzen zukommenden Rolle sich zu ergeben scheinen.

Ich wiederhole, daſs dieſs erst noch vorläufige Versuche sind. Ich hatte noch nicht gesucht, ihnen die ganze Genauigkeit zu geben, welche für eine definitive Arbeit wünschenswerth wäre. Auch werde ich mich darauf beschränken, die von mir befolgte Methode zu beschreiben und die Mittelresultate anzugeben, zu welchen ich gekommen bin, ohne in die Einzelnheiten jedes Versuches einzugehen.

Für alle die Körper, mit welchen ich arbeiten wollte, habe ich zunächst eine erste Normallösung dargestellt, welche im Liter 100 Grm. des wasserfreien oder (bei den Säuren und sauren Salzen) nur das Constitutionswasser enthaltenden Körpers enthielt. Durch successiven Zusatz von Wasser zu dieser Lösung, so daſs das Volum derselben verdoppelt, vervierfacht u. s. w. wurde, erhielt ich eine Reihe von Lösungen, welche ich in dem Nachstehenden als $^1/_{10}$-, $^1/_{20}$-, $^1/_{40}$-Lösungen u. s. w. bezeichnen werde, je nachdem sie 1 Grm. des Salzes in 10, 20, 40 u. s. w. Cubikcentimetern Flüssigkeit enthielten.

Im Allgemeinen bestimmte ich die Wärmewirkung, welche durch die Verdünnung jeder Lösung bei Mischung derselben mit einem gleichen Volume Wasser hervorgebracht wird. Aber in der Mehrzahl der Fälle controlirte ich dieses Resultat in der Art, daſs ich auch die durch Zusatz von 1, 3, 7, 15 Volumen Wasser zu einem constanten Volume der normalen $^1/_{10}$-Lösung hervorgebrachte Wirkung bestimmte.

Das Gefäſs, das eine der Flüssigkeiten enthielt und in welchem die Mischung vorgenommen werden sollte, war in der Mitte eines Cylinders mit doppelter Wandung aufgehängt, welcher in dem Zwischenraume der Wandungen etwa zehn Liter Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft enthielt; man vermeidet auf diese Art jeden auf der Nähe des Beobachters beruhenden Einfluſs, und man erreicht leicht

für die Flüssigkeit in jenem Gefäße eine stationäre Temperatur. Die Mischung der beiden Flüssigkeiten wurde erst bewerkstelligt, nachdem die Unveränderlichkeit dieser Temperatur während mehreren Minuten constatirt war.

Das die andere Auflösung enthaltende Gefäfs war mit einer dicken Schichte Wolle umgeben, so dafs man es behufs des Ausgiefsens des Inhaltes in das erste Gefäfs anfassen konnte ohne dafs die Temperatur des Inhaltes eine Aenderung erlitten hätte; aber es liefs sich in dieser Umhüllung hin und her schieben und weit genug herausnehmen, dafs man durch Berührung der Oberfläche mit der Hand oder einem Finger die Temperatur nach Belieben langsam steigen lassen konnte. Während ein Versuch vorbereitet wurde, befand sich dieses Gefäfs in einem Raume, dessen Temperatur etwas niedriger war als die des Calorimeters; wenn man constatirt hatte, dafs die letztere unveränderlich blieb, so machte man die Temperatur der anderen Flüssigkeit genau damit übereinstimmend und bewerkstelligte die Mischung in dem Augenblick, wo die in die beiden, fortwährend umgerührten Auflösungen eingetauchten Thermometer genau dieselbe Temperatur angaben.

Die angewendeten Thermometer besafsen eine grofse Empfindlichkeit; die ganze Länge ihrer Scale umfafste nur 10°, und sie waren in Fünfzigstel Grade getheilt, wobei die Distanz je zweier Theilstriche 0,6 MM. betrug. Die Beobachtung mittelst eines horizontalen Fernrohres gestattet mit sehr grofser Annäherung noch $^1/_{300}$ eines Grades zu schätzen.

Bei den meisten Versuchen war das Volum der angewendeten Auflösungen ein solches, dafs ihr Gemische 500 bis 600 CC. einnahm. In einigen Fällen habe ich jedoch mit beträchtlicheren Volumen operirt.

Um die der beobachteten Temperaturänderung entsprechende Wärmewirkung zu berechnen, kann man für alle

von mir angewendete Salzlösungen annehmen, daſs die specifische Wärme derselben der eines gleichen Volumes Wasser gleich sei. Man hat also nur das Volum der gemischten Flüssigkeiten in Rechnung zu nehmen und den Wasserwerth des Gefäſses, in welchem die Mischung bewerkstelligt wird. Ich habe, ebenso wie Thomsen, festgestellt, daſs es unnöthig ist, eine Correction für den Einfluſs der äuſseren Strahlung anbringen zu wollen, da die Temperaturänderung sehr rasch vor sich geht und nicht beträchtlich ist.

Im Ganzen also unterscheidet sich das von mir angewendete Versuchsverfahren von dem durch Thomsen befolgten nur in Einem Punkte, dessen Wichtigkeit ich mir nicht verhehle und bezüglich dessen ich allerdings an eine Abänderung meiner Apparate für den Fall dachte, daſs ich mich entschlieſsen würde, von diesen vorläufigen Untersuchungen zu genaueren Versuchen über die durch wechselseitige Zersetzungen hervorgebrachten Wärmewirkungen überzugehen. Die die beiden Auflösungen enthaltenden Gefäſse waren, wenn auch seitlich gegen äuſsere Einflüsse gut geschützt, nach der Oberfläche hin der freien Luft ganz offen dargeboten. Man begreift, daſs hieraus eine Störung, in dem Augenblick wo man die Flüssigkeiten mischt, hervorgehen kann. Auch beanspruche ich nicht, bei meinen Bestimmungen eine so groſse Genauigkeit erreicht zu haben wie jener Forscher. Aber ich glaube eine Annäherung erreicht zu haben, welche für die Rechtfertigung der allgemeinen Betrachtungen genügt, die ich über diesen Gegenstand vorzulegen habe. Da meine meisten Versuche sich auf Reactionen beziehen, welche nur zu sehr geringen Temperaturänderungen Veranlassung geben, so glaube ich nicht, daſs der in der Ermittelung der letzteren begangene Fehler $1/_{200}$ Grad übersteigt: in allen den Fällen mindestens, welche ich für wichtig genug gehalten habe, die Beobachtung mehrmals zu wiederholen und aus den Resultaten das Mittel zu nehmen.

Ich will jetzt die verschiedenen Punkte angeben, auf welche ich nach einander meine Untersuchungen gerichtet habe.

I. Verdünnung von Lösungen, welche nur Eine Substanz enthalten.

Jedesmal, wenn man eine Lösung mit einem gleichen Volume Wasser verdünnt, beobachtet man eine mehr oder weniger merkliche Temperaturänderung, welche bald ein Gebundenwerden, bald ein Freiwerden von Wärme anzeigt. So constatirt man eine Temperaturerniedrigung bei den Versuchen mit Salpetersäure, den salpetersauren, schwefelsauren, kohlensauren Salzen und den Chlorverbindungen des Kaliums und des Natriums; eine Temperaturerhöhung hingegen bei den Versuchen mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Chlorcalcium, den schwefelsauren Salzen des Aluminiums, des Kupfers, des Zinks und des Magnesiums, den essigsauren Salzen des Kaliums und des Natriums.

Für $^1/_{10}$-Lösungen sind diese Temperaturänderungen meistens weniger als 0,2 Grad betragend. Bei dem Uebergang zu den $^1/_{20}$-Lösungen nimmt der Betrag dieser Aenderung im Allgemeinen viel rascher ab als der Concentrationsgrad; er ist nur noch ungefähr $^1/_4$ so grofs, als er in dem vorhergehenden Falle war; die Wärmewirkung ist also auf die Hälfte vermindert. Für die $^1/_{40}$-Lösungen endlich befolgt die Verminderung eine mindestens eben so rasche Progression; die Temperaturänderung beträgt hier meistens weniger als 0,01 Grad und fällt fast mit den Beobachtungsfehlern zusammen.

Ich gebe hier nicht alle, für die unter diesem Gesichtspunkt von mir untersuchten Körper erhaltenen Resultate, weil meistens jede Bestimmung nur Ein Mal ausgeführt wurde und sie also mit einem Fehler behaftet sein könnte, was

übrigens darauf keinen Einflufs hat, dafs die vorhergehenden, auf eine grofse Zahl von Versuchen sich stützenden Bemerkungen als im Allgemeinen richtig zu betrachten sind. Ich gebe lieber nur die für eine kleine Anzahl von Substanzen erhaltenen Resultate: von Substanzen, welche ich unter den die beträchtlichsten Wärmewirkungen ergebenden ausgewählt habe, auf die ich meine Aufmerksamkeit ganz besonders gerichtet und für welche ich die Versuche vervielfacht habe, um durch Gewinnung von Mittelzahlen zu genaueren und den Gang der Erscheinungen sicherer ausdrückenden Zahlenwerthen zu gelangen.

Die in der folgenden Tabelle stehenden Zahlen geben immer die Wärmewirkung an, welche durch das Mischen einer Lösung mit einem gleichen Volume Wasser hervorgebracht wird. Die in Wärme-Einheiten ausgedrückten Wärmewirkungen beziehen sich immer auf 1 Aequivalent des gelösten Körpers (das Aequivalent des Wasserstoffs als Einheit genommen). Ich habe die Angabe der an dem Thermometer beobachteten Temperaturänderung hinzugefügt; nach der Gröfse derselben kann man die Genauigkeit beurtheilen, welche man den Messungen zutrauen darf.

Substanzen	Lösungen zu					
	$^1/_{10}$		$^1/_{20}$		$^1/_{40}$	
	Grade	W.-Einh.	Grade	W.-Einh.	Grade	W.-Einh.
NaO, SO³	— 0,182	— 271	— 0,044	— 131	— 0,008	— 48
NaO, AzO⁵	— 0,180	— 322	— 0,044	— 156	— 0,006	— 43
NaCl	— 0,167	— 205	— 0,038	— 93	— 0,004	— 20
HCl	+ 0,397	+ 303	+ 0,103	+ 158	+ 0,035	+ 107
KO, AzO⁵	— 0,205	— 434	— 0,057	— 242	— 0,014	— 119
KCl	— 0,090	— 141	— 0,017	— 50		
KO, SO³	— 0,109	— 199	— 0,028	— 102		
NaO, CO²	— 0,280	— 311	— 0,084	— 186	— 0,020	— 89
AzO⁵, HO	— 0,018	— 24	— 0,004	— 10		

Wenn die so eben dargelegten allgemeinen Regeln sich wirklich auf alle Körper anwenden liefsen, so könnte man daraus schliefsen, dafs man bei der Untersuchung der die

wechselseitigen Zersetzungen von Salzen begleitenden Wärmewirkungen ohne Begehung erheblicher Irrthümer die auf Verdünnung beruhenden Wirkungen dann vernachlässigen könnte, wenn man nur Lösungen anwendete, welche höchstens $^1/_{40}$ Salz enthalten *). Aber diefs ist nicht der Fall. Man begegnet Körpern, für welche die Verdünnung ganz andere Wirkungen und zwar solche hervorbringt, welche in dem Mafse, wie die Menge des Wassers zunimmt, gröfser werden. Ich will beispielsweise die Schwefelsäure und das zweifach-schwefelsaure Natron anführen :

	HO, SO^3		NaO, HO, S^2O^6	
	Grade	W.-Einh.	Grade	W.-Einh.
$^1/_{10}$-Lösungen	+ 0,090	+ 92	+ 0,023	+ 58
$^1/_{20}$- „	+ 0,066	+ 135	+ 0,040	+ 202
$^1/_{40}$- „	+ 0,045	+ 185	+ 0,031	+ 313
$^1/_{80}$- „	+ 0,031	+ 255	+ 0,026	+ 525

Es ist unmöglich zu sagen, wo diese Progression aufhören möge; in der That ist die Temperaturänderung schon für die $^1/_{80}$-Lösungen so schwach, dafs man nicht mehr auf eine für die Bestimmung der Wärmewirkung genügende Genauigkeit rechnen kann.

Ich weifs nicht, als auf welcher Ursache beruhend man diese sonderbare Erscheinung bei der Schwefelsäure ansehen kann. Was die, noch deutlicher hervortretende angeht, welche das zweifach-schwefelsaure Natron zeigt, so ist sie nicht schwierig zu erklären. Es ist nämlich sowohl durch

*) Thomsen hat bei seinen Versuchen diese Grenze nicht ganz erreicht, denn seine Lösungen enthalten ungefähr $^1/_{25}$ bis $^1/_{50}$ von den Körpern, mit welchen er operirt, je nach der Gröfse des Aequivalentes derselben. Ich mufs im Vorbeigehen bemerken, dafs er einen besseren Gedanken hatte als ich, indem er Lösungen anwendete, welche alle dieselbe Zahl von Aequivalenten Wasser auf 1 Aequivalent Wasser enthalten. Dasselbe Mafs würde meine Beobachtungen vergleichbarer unter einander für die verschiedenen Körper gemacht haben.

die Krystallisation der Auflösungen der zweifach-schwefelsauren Alkalien als durch die auf die Diffusion derselben bezüglichen Versuche festgestellt, daſs diese Salze durch das Wasser zersetzt werden. Es ist natürlich, anzunehmen, daſs ihre Zersetzung eine um so vollständigere ist, je beträchtlicher die Menge des Wassers ist. Da nun die Bildung dieser zweifach-schwefelsauren Verbindungen unter beträchtlicher Wärmeabsorption statt hat, so muſs ihre Zersetzung durch das Wasser wiederum eine Wärmeentwickelung veranlassen.

Wie dem auch sei: das ist klar, daſs bei allen den Reactionen, wo diese Verbindungen mit in's Spiel kommen, es unmöglich ist, ohne Begehung von Fehlern die auf der Verdünnung derselben beruhenden Wärmewirkungen zu vernachlässigen, selbst bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen.

II. Mischung zweier Salzlösungen, welche nicht fähig sind, sich zu zersetzen.

Mischt man die Auflösungen zweier Salze, welche zu keiner wechselseitigen Zersetzung Veranlassung geben können — wie z. B. zwei Salze mit derselben Basis oder mit derselben Säure —, so beobachtet man immer eine mehr oder weniger merkliche Temperaturänderung, die aber im Allgemeinen geringer ist als die, welche durch das Mischen dieser Auflösungen mit dem Wasser resultiren würde.

Es findet bald Absorption, bald Entwickelung von Wärme statt, ohne daſs ich in dieser Beziehung eine absolute Regel angeben könnte. Doch beobachtet man meistens eine Temperaturerhöhung, wenn die zwei Salze nicht fähig sind, sich unter einander zu verbinden; so im Allgemeinen bei Anwendung von zwei Salzen derselben Basis, und in den folgenden Fällen:

Für Chlorkalium und Chlornatrium;

Für salpetersaures Kali und Salpetersäure oder die salpetersauren Salze von Natron, Kalk und Blei.

Meistens hat hingegen Temperaturerniedrigung statt bei der Mischung von zwei Salzen, welche fähig sind, ein Doppelsalz zu bilden; so z. B.;

Für schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kupfer oder Zink;

Für schwefelsaure Thonerde und schwefelsaure Alkalien.

Indessen tritt auch manchmal Temperaturerniedrigung ein bei Salzen, welche wahrscheinlich sich nicht unter einander verbinden, wie z. B.:

Salpetersaures und essigsaures Blei oder Natron;

Schwefelsaures und salpetersaures Kali oder Natron.

Uebrigens werden diese Temperaturänderungen fast unmerklich für Auflösungen, welche auf $^1/_{40}$ verdünnt sind.

Eine Reaction, welche dieser Klasse von Thatsachen angehört, aber zu einer viel beträchtlicheren Wärmeabsorption Veranlassung giebt, ist die der Schwefelsäure auf die schwefelsauren Alkalien. So habe ich für die Mischung von 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. schwefelsaures Natron die folgenden Resultate erhalten:

	Grade		W.-Einh.
$^1/_{10}$-Lösungen	— 0,902	=	— 1141
$^1/_{20}$- „ „	— 0,367	=	— 928
$^1/_{40}$- „ „	— 0,130	=	— 658
$^1/_{80}$- „ „	— 0,048	=	— 486.

Die rasche Abnahme der Wärmewirkung in dem Maſse als die Menge des Wassers zunimmt, steht offenbar mit der weiter oben hervorgehobenen Thatsache der Zersetzung des zweifach-schwefelsauren Natrons durch das Wasser in Verknüpfung *).

*) Dieses Beispiel wird verstehen lassen, weshalb ich bezüglich der

III. Verdünnung einer Lösung, welche zwei Salze enthält, die sich nicht zersetzen können.

Wenn man nach der Mischung von zwei $^1/_{10}$-Lösungen von Salzen, die sich nicht zersetzen können, die so erhaltene Flüssigkeit mit einem gleichen Volume Wasser verdünnt, so beobachtet man eine Temperaturänderung derselben Ordnung, wie sie sich bei der Verdünnung der Lösung eines einzigen Salzes zeigt. Bei allen meinen Versuchen war die Wärmewirkung nahezu gleich der algebraischen Summe der Wärmewirkungen, welche für die beiden Salze, jedes einzeln genommen, stattgefunden haben würden; wenigstens gingen die Abweichungen nicht über die Grenzen der bei diesen Bestimmungen möglichen Fehler hinaus. Indeſs darf man doch nicht erwarten, daſs dieſs stets der Fall sei; den Beweis hierfür hat man in den ganz verschiedenartigen Erscheinungen, welche bei der Verdünnung einer Mischung von schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure statthaben und die in dem Vorhergehenden besprochen sind. Es würde dann ein Anzeichen dafür gegeben sein, daſs die Verdünnung die Zersetzung eines Doppelsalzes bewirkt hat.

Genauigkeit der Berechnungen Thomsen's einigen Vorbehalt gemacht habe. Wenn er bei der Untersuchung der Einwirkung der Schwefelsäure auf das salpetersaure Natron der durch die Vereinigung der freien Schwefelsäure mit dem schwefelsauren Natron hervorgebrachten Wärmewirkung Rechnung zu tragen hat, so setzt er dieselbe derjenigen gleich, die er in einem mit diesen beiden Körpern besonders angestellten Versuche gefunden hat, bei welchem die Körper in einem bestimmten aber von dem (von vornherein unbekannten) bei jener Einwirkung statthabenden verschiedenen Verdünnungsgrad angewendet wurden. Mit einer auf ähnlicher Ursache beruhenden Unsicherheit sind alle die anderen Data behaftet, auf welche er sich stützen muſs, um die Wärmewirkungen für die verschiedenen einfachen Reactionen zu berechnen, welche sich zu der Hervorbringung des Ganzen der chemischen Zersetzung vereinigen.

IV. Mischung zweier Lösungen, welche zu wechselseitiger Zersetzung Veranlassung geben können.

Die Reactionen dieser Art sind gewifs die wichtigsten, und gerade in der Absicht, mich auf ihre Untersuchung vorzubereiten, hatte ich zunächst mich mit den verschiedenen Nebenumständen beschäftigt, welche in dem Vorhergehenden aufgezählt wurden. Es handelt sich nämlich darum, zu wissen, ob man bei der Untersuchung der durch wechselseitige Zersetzungen hervorgebrachten Wärmewirkungen sich unter solche Bedingungen bringen könne, dafs die aus der durch die Reaction selbst veranlafsten Aenderung des Verdünnungsgrades resultirenden vernachlässigt werden dürfen. Aber das scheint mir nicht der Fall zu sein, und nur diesen Punkt will ich hier feststellen, um die Schwierigkeit des Gegenstandes zu zeigen.

Wenn man einige specielle Reactionen ausnimmt, bei welchen die stärksten Säuren die schwächsten verdrängen, um sie frei werden oder in Verbindungen mit den schwächsten Basen eingehen zu lassen, so sind die durch wechselseitige Zersetzungen hervorgebrachten Wärmewirkungen im Allgemeinen wenig beträchtlich. Für die $^1/_{10}$-Lösungen sind sie im Allgemeinen von derselben Ordnung, wie die aus der einfachen Verdünnung der Lösungen resultirenden, und ich sehe nicht ein, wie man den Antheil, welcher jeder dieser gleichzeitig statthabenden Arten von Reactionen zukommt, genau gesondert ermitteln könnte. Allerdings verhält es sich anders bei Anwendung viel verdünnterer Lösungen, sofern der Einflufs der Verdünnung im Allgemeinen nach einer sehr raschen Progression abnimmt, während die durch die wechselseitige Zersetzung hervorgebrachte Wärmewirkung gleich grofs bleiben mufs. Aber da die Temperaturänderung, durch welche man dieselbe mifst, in demselben Verhältnisse

wie der Concentrationszustand der Flüssigkeiten abnimmt, so hat man schliefslich so kleine Aenderungen zu messen, dafs ihre genaue Ermittelung kaum mehr als möglich erscheint. Uebrigens würde auch dieses Mittel, sich dem Einflusse der Verdünnung zu entziehen, nur in gewissen Fällen von Erfolg sein, da wir gesehen haben, dafs es Körper giebt, wie z. B. die Schwefelsäure, bei deren Verdünnung in dem Mafse, als die Menge des Wassers gröfser wird, die Wärmewirkung zunimmt.

Vielleicht gelingt es noch, diese Schwierigkeiten zu überwinden oder sie durch Rechnung zu eliminiren, indem man eine und dieselbe Reaction für sehr verschiedene Verdünnungszustände untersucht; aber man müfste hierfür den höchsten Grad von Genauigkeit in den Bestimmungen erreichen können.

Nur Ein Resultat, welches mir hier hervorgehoben zu werden verdient, ist aus meinen Versuchen über die wechselseitigen Zersetzungen hervorgegangen. Wenn man nach der Mischung von zwei Salzen AB und A′B′ die durch Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser hervorgebrachten Temperaturänderungen bestimmt, so erhält man dieselben Resultate, wie wenn man mit einer Mischung der Salze AB′ und A′B operirt *). Diese Thatsache stimmt mit einer grofsen Zahl anderer Beobachtungen überein, welche das, übrigens auch im Allgemeinen angenommene Princip feststellen, dafs in einer, mehrere Säuren und mehrere Basen enthaltenden Auflösung sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, welcher

*) Mindestens innerhalb der Annäherungsgrenze, welche Versuche dieser Art zulassen. Ich würde nicht davon überrascht sein, dafs diese Identität sich nicht mehr zeigen würde, wenn man die Temperaturänderungen mit einer viel gröfseren Genauigkeit messen könnte.

unabhängig davon ist, in Form welcher Verbindungen jene Säuren und Basen ursprünglich in die Auflösung eingeführt wurden.

Aber nicht etwa nur in Beziehung auf die direct, durch die Verdünnung der in einer Auflösung enthaltenen Körper hervorgebrachte Wärmewirkung kann das Wasser einen Einfluſs auf die Reactionen ausüben, um welche es sich hier handelt. Es tritt nämlich noch eine viel wichtigere Frage entgegen. Wechselt die bei diesen Reactionen hervorgebrachte chemische Zersetzung nicht mit der Menge des Wassers, in welcher dieselben vor sich gehen?

Dieses vorauszusetzen erscheint mir ganz natürlich. Die meisten Chemiker nehmen in der That jetzt an, daſs man bezüglich ihrer Natur und ihrer Wirkungsweise keinen Unterschied zwischen den starken Affinitäten, welche Verbindungen nach bestimmten Proportionen, und den schwächeren Affinitäten, welche Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen wie z. B. die Auflösungen sich bilden lassen, feststellen kann. Man muſs also nothwendig annehmen, daſs bei den in wässerigen Lösungen vor sich gehenden Reactionen die Verwandtschaft des Wassers zu den verschiedenen Körpern, welche zersetzt oder gebildet zu werden streben, einen Einfluſs ausüben muſs auf den Gang der Reaction und zwar in einer je nach der Menge des Wassers wechselnden Weise.

Wir sind bereits dazu geführt worden, diese zersetzende Einwirkung des Wassers anzunehmen zu der Erklärung der Beobachtung, daſs bei der Verdünnung des zweifach-schwefelsauren Natrons die Wärmeentwickelung zunimmt.

Einen Beweis dafür glaube ich in den folgenden Versuchen zu finden, welche sich auf die Zersetzung des salpetersauren Natrons und des Chlornatriums durch die Schwefelsäure, und die des schwefelsauren Natrons durch die Chlorwasserstoffsäure und die Salpetersäure beziehen, und

wo man sieht, daſs die diese Zersetzungen begleitende Wärmewirkung sich nach einer regelmäſsigen Progression in dem Maſse, als die Auflösungen verdünnter sind, ändert. Die folgende Tabelle faſst diese Versuche zusammen, bei welchen ich immer 1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Salz einwirken lieſs:

Verdünnung	HO, SO^3 und NaO, AzO^5		HO, SO^3 und NaCl		HO, AzO^5 und NaO, SO^3		HCl und NaO, SO^3	
	Grade	W.-Einh.	Grade	W.-Einh.	Grade	W.-Einh.	Grade	W.-Einh.
$^1/_{10}$	+0,154	+ 218	+0,066	+ 74	−1,400	− 1965	−1,517	− 1704
$^1/_{20}$	+0,118	+ 331	+0,106	+ 239	−0,607	− 1703	−0,728	− 1636
$^1/_{40}$	+0,080	+ 449	+0,077	+ 349	−0,265	− 1486	−0,326	− 1465
$^1/_{80}$	+0,048	+ 539	+0,052	+ 467	−0,112	− 1255	−0,184	− 1205

Diese zersetzende Einwirkung des Wassers tritt vielleicht noch deutlicher bei den folgenden Versuchen hervor, wenn gleich diese eigentlich nur eine Bestätigung der vorhergehenden sind.

Mischt man, im Verhältniſs der Aequivalentgewichte, Schwefelsäure und Chlornatrium oder, was auf dasselbe hinaus kommen wird, Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Natron in $^1/_{10}$-Lösung, und versetzt dann diese Mischung mit Wasser, so daſs die Verdünnung successive auf $^1/_{20}$, $^1/_{40}$ u. s. w. gebracht wird, so beobachtet man bei diesen zunehmenden Verdünnungen eine rasch wachsende Wärmewirkung. Dasselbe zeigt sich für eine Mischung von Schwefelsäure und salpetersaurem Natron; in diesem Falle kommt selbst eine ziemlich sonderbare Thatsache zum Vorschein, nämlich eine Umkehrung des Zeichens für die hervorgebrachte Wärmewirkung.

Die folgende Tabelle enthält nämlich die Resultate dieser Versuche, stets bezogen auf 1 Aequivalent und auf die Mischung der Lösung mit einem eben so groſsen Volum Wasser. Wie in allen diesen Fällen sind auch hier die Temperaturänderungen sehr schwach und übersteigen dieselben nicht

0,03°; ich habe, um bis zu einem gewissen Grade von Annäherung zu gelangen, die Mittelzahlen aus den Resultaten einer grofsen Anzahl von Versuchen nehmen müssen.

	$HO, SO^3 + NaCl$ oder $HCl + NaO, SO^3$		$HO, SO^3 + NaO, NO^5$ oder $HO, NO^5 + NaO, SO^3$	
Verdünnung	Grade	W.-Einh.	Grade	W.-Einh.
$^1/_{10}$ auf $^1/_{20}$	+ 0,024	+ 54	— 0,032	— 90
$^1/_{20}$ „ $^1/_{40}$	+ 0,033	+ 149	+ 0,008	+ 45
$^1/_{40}$ „ $^1/_{80}$	+ 0,026	+ 234	+ 0,015	+ 169
$^1/_{80}$ „ $^1/_{160}$	+ 0,019	+ 343	+ 0,015	+ 338.

Vergleicht man diese Resultate mit denen, welche ich bei der Verdünnung der einfachen Salze, oder der Gemische solcher Salze welche sich nicht zersetzen können, erhalten habe, so wird man, glaube ich, überzeugt sein, dafs hier nicht eine einfache Verdünnungserscheinung vorliegt, wohl aber der Beweis dafür, dafs zwischen den gemischten Salzen eine chemische Zersetzung statthat, welche mit der Menge des Wassers steigend zunimmt.

Uebrigens beobachtet man ähnliche Erscheinungen nicht etwa nur für die Einwirkung von Säuren auf Salze. Man kann ihnen auch bei wechselseitigen Zersetzungen von Neutralsalzen begegnen. Hier ist der Beweis dafür, abgeleitet aus der Bestimmung der Wärmewirkung, welche durch das Mischen von 1 Aeq. essigsaurem Natron mit 1 Aeq. schwefelsaurer Thonerde hervorgebracht wird.

	$NaO, C^4H^3O^3$ u. $Al^2/_3O, SO^3$ Grade		W.-Einh.
Verdünnung : $^1/_{10}$	— 1,660	=	— 2454
„ „ $^1/_{20}$	— 0,895	=	— 2643
„ „ $^1/_{40}$	— 0,478	=	— 2823
„ „ $^1/_{80}$	— 0,253	=	— 2988
„ „ $^1/_{160}$	— 0,129	=	— 3047.

Es scheint mir hieraus klar hervorzugehen, dafs die wechselseitige Zersetzung zwischen diesen zwei Salzen um

so vollständiger vor sich geht, je verdünnter die Lösungen derselben sind.

Ich will hierbei darauf aufmerksam machen, daſs das angebliche Princip der Thermoneutralität ein ganz irriges ist, welches zuerst von Hefs auf Grund seiner thermochemischen Untersuchungen ausgesprochen wurde, und das Favre und Silbermann durch ihre eigenen Versuche bestätigt zu sehen glaubten. Nach diesem Princip soll nämlich die wechselseitige Zersetzung zwischen zwei neutralen Salzen zu keiner Wärmewirkung Veranlassung geben.

Ich habe endlich noch eine Anomalie hervorzuheben, welche sich bei meinen Versuchen zeigt und von der ich nicht glaube, daſs man sie als lediglich auf Beobachtungsfehlern beruhend betrachten könne.

Geht man von den $^1/_{10}$-Lösungen der Schwefelsäure und des salpetersauren Natrons aus, um zu der Mischung dieser beiden Körper in der $^1/_{80}$-Lösung zu gelangen, so kann man in zweierlei Art verfahren. Man kann die beiden $^1/_{10}$-Lösungen unmittelbar mischen und der Mischung dann ihr siebenfaches Volum Wasser hinzusetzen; oder man kann erst jede der beiden Lösungen für sich auf die $^1/_{80}$-Verdünnung bringen und beide dann mischen. Unter Annahme, daſs man in beiden Fällen zu demselben Endzustand gelange, müſste die Summe der Wärmewirkungen genau dieselbe sein; dieſs ist aber nicht der Fall.

Wir haben nämlich, wenn wir den ersteren Weg einschlagen:

Mischung der $^1/_{10}$-Lösungen	+ 218
Verdünnung der Mischung von $^1/_{10}$ auf $^1/_{80}$ . .	+ 124
Summe . .	+ 342.

Bei Einschlagen des zweiten Weges würden wir haben:

Verdünnung der Schwefelsäure von $^1/_{10}$ auf $^1/_{80}$	+ 412
„ „ des salpetersauren Natrons von $^1/_{10}$ auf $^1/_{80}$.	— 521
Mischung der $^1/_{80}$-Lösungen	+ 539
Summe . .	+ 430.

Ich bin geneigt, anzuerkennen, dafs die Differenz zwischen den zwei Resultaten in diesem besonderen Falle nur auf der Unvollkommenheit der Bestimmungen beruhen kann. Aber eine merkwürdige Thatsache, welche wohl glauben lassen kann, dafs es sich hier um etwas Anderes als um zufällige Fehler handle, ist, dafs die Anwendung einer ähnlichen Rechnung auf alle meine Versuche in allen Fällen ähnliche Differenzen, und immer in demselben Sinne, ergiebt, wie man aus der folgenden Tabelle ersehen kann, in welcher nur die Resultate dieser Berechnungen angegeben sind. Es wird hier vorausgesetzt, dafs immer von den normalen $^1/_{10}$-Lösungen ausgegangen werde.

Gemischte Substanzen	Schliefsl. Verdünnung	Verdünnung vor der Mischung W.-Einh.	Verdünnung nach der Mischung W.-Einh.
$HO, SO^3 + NaO, NO^5$	$^1/_{20}$	+ 101	+ 128
„ „	$^1/_{40}$	+ 248	+ 173
„ „	$^1/_{80}$	+ 430	+ 342
$HO, SO^3 + NaCl$	$^1/_{20}$	+ 126	+ 128
„ „	$^1/_{40}$	+ 278	+ 277
„ „	$^1/_{80}$	+ 561	+ 511
$HO, NO^5 + NaO, SO^3$	$^1/_{20}$	— 1998	— 2057
„ „	$^1/_{40}$	— 1918	— 2012
„ „	$^1/_{80}$	— 1735	— 1847
$HCl + NaO, SO^3$	$^1/_{20}$	— 1615	— 1650
„ „	$^1/_{40}$	— 1406	— 1501
„ „	$^1/_{80}$	— 1087	— 1267
$HO, SO^3 + NaO, SO^3$	$^1/_{20}$	— 1107	— 1083
„ „	$^1/_{40}$	— 828	— 881
„ „	$^1/_{80}$	— 509	— 568.

Aufser in einigen Fällen, wo die Differenzen allerdings kleiner sind als die wahrscheinlichen Beobachtungsfehler, und also kein Stimmrecht haben, zeigen sich diese Differenzen immer in solchem Sinne, dafs sie sich durch die Annahme erklären würden, je nach der Mischung der concentrirten Lösungen führe die Verdünnung nicht vollständig,

oder vielleicht nicht unmittelbar, zu demselben Gleichgewichtszustand, wie er sich in Folge des Mischens bereits vorher verdünnter Lösungen herstellt; die in der ersteren Art eingeleitete chemische Zersetzung bleibt immer derjenigen näher, welch in den concentrirten Flüssigkeiten statthat.

Ich gebe dieses Resultat nicht als eine für die Wissenschaft jetzt schon festgestellte Thatsache. Aber ich glaubte auf es aufmerksam machen zu sollen, als eines, welches verdient, dafs es mittelst solcher Apparate geprüft werde, welche genauere Messungen zulassen, und durch Versuche, für welche die Aenderungen der specifischen Wärme und der Dichtigkeit der angewendeten Auflösungen in Rechnung gezogen werden.

Ueber das Verhalten des Platinchlorids gegen Kalk- und Barytwasser;

von *Emil Johannsen*, cand. chem.

F. Döbereiner und Weifs*) fanden für das Herschel'sche Sonnensalz**) die Formel: $2(CaO\,3PtO_2 + 12HO) + 3CaCl$, doch giebt Ersterer an, dafs dasselbe keine ganz constante Zusammensetzung habe.

Ich wandte bei der Darstellung des Salzes das Kalkwasser in einem solchen Ueberschusse an, der mehr als hinreichte, alles Platin zu fällen; auf diese Weise erhielt ich ein fast weifses Salz von constanter Zusammensetzung. Das

---

*) Diese Annalen XIV, 15 und 251 (1835).

**) The London and Edinb. Philos. Magaz. and Journ. of Science Vol. I. (Juli 1832), 51 [diese Annalen III, 337].

Platinchlorid war nach der Schneider'schen Methode gereinigt und frei von Salpetersäure. Zur Analyse wurde der Niederschlag in kohlensäurefreier Atmosphäre filtrirt und in einem Luftbade bei 100° bis zu constant bleibendem Gewichte getrocknet. Längeres Stehen über Schwefelsäure giebt dasselbe Resultat. Zur Bestimmung des Wassers wurde der getrocknete Niederschlag in einem Platinschiffchen mit durch Schmelzen entwässerter Soda gemischt (um etwaigen Verlust an Salzsäure zu vermeiden), und in einer Glasröhre erhitzt, während ein langsamer Strom trockener Luft durchgeleitet wurde; das entweichende Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohre aufgefangen. Der Rückstand wurde im Wasserstoffstrome reducirt, mit verdünnter Salpetersäure übergossen, das Platin abfiltrirt, und aus dem Filtrate Chlor durch Silbersalpeter und Kalk durch Ammoniakoxalat bestimmt. Die directe Bestimmung des dem Platin entsprechenden Sauerstoffs geschah in ähnlicher Weise, wie die Bestimmung des Stickstoffs nach der Dumas'schen Methode. Das getrocknete und gewogene Salz wurde in einem Platinschiffchen in eine Röhre gebracht, deren hinterer Theil mit kohlensaurem Bleioxyd gefüllt war. Der durch Erhitzen des Salzes ausgetriebene Sauerstoff wurde über Quecksilber und Kalilauge aufgefangen. Da dem Sauerstoff etwas atmosphärische Luft aus dem Rohre beigemengt war, so wurde derselbe durch Pyrogallussäure absorbirt, der rückständige Stickstoff auf atmosphärische Luft berechnet und von dem gefundenen Sauerstoff subtrahirt. Durch Erhitzen läſst sich dem Platin jedoch nur ungefähr die Hälfte des Sauerstoffs entziehen. Zur Bestimmung des übrigen Theils wurde der Rückstand im Wasserstoffstrome reducirt und das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohre aufgefangen. Da der Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei Gegenwart des Platins mit dem Wasserstoff ebenfalls Wasser gegeben hätte, so

wurde die Röhre zuerst mit trockener Kohlensäure gefüllt, hierauf Wasserstoff durchgeleitet, der zur Entfernung etwa beigemengten Sauerstoffs über erhitzten Platinschwamm und dann durch Schwefelsäure gestrichen war. Die Analyse ergab :

I. 2,1085 Grm. gaben 1,1095 Pt, 0,3215 CaO, 69,16 CC. O bei 0° und 760 Mm. Bar. Reduction mit Wasserstoff gab 0,0940 HO.

II. 2,0425 Grm. gaben 0,3340 HO, 1,0760 Pt, 0,3087 CaO, 0,7745 AgCl.

III. 2,2764 Grm. gaben 1,1977 Pt, 0,3490 CaO, 0,8505 AgCl.

IV. 2,2718 Grm. gaben 1,1974 Pt, 0,3521 CaO, 0,8527 AgCl.

V. 2,2173 Grm. gaben 1,1618 Pt, 0,3385 CaO.

VI. 2,0744 Grm. gaben 1,0931 Pt, 0,3315 HO, 0,7915 AgCl.

Dieses giebt folgendes Atomverhältnifs : 2 Pt, 2 Ca, 1 Cl, 5 O, 7 HO. Man hat :

	berechnet	gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
CaO	14,88	15,24	15,11	15,33	15,49	15,26	—
Pt	52,58	52,62	52,68	52,61	52,70	52,39	52,69
Cl	9,42	—	9,36	9,23	9,27	—	9,42
HO	16,74	—	16,35	—	—	—	15,98
O	8,50	8,66	—	—	—	—	—

Setzt man eine Mischung von Platinchlorid mit überschüssigem Barytwasser dem Sonnenlicht aus, so erhält man einen ähnlichen Niederschlag, der sich vom Kalksalze durch seine rein gelbe Farbe unterscheidet. Die Fällung des Platins ist hier viel vollständiger; die Flüssigkeit wird ganz farblos, während sie beim Kalksalze eine gelbe Farbe behält. Ist die Mischung weniger directem Sonnenlichte, sondern meist zerstreutem Tageslichte ausgesetzt, so bildet sich der Niederschlag viel langsamer und der gröfste Theil desselben setzt sich in harten warzenförmigen Krystallen an den Wänden des Ballons fest an. Die Analyse gab :

I. 2,2438 Grm. gaben 0,9666 Pt, 0,6875 AgCl, 1,1234 $BaOSO_3$, 0,2456 HO.

II. 2,2 Grm. gaben 0,9465 Pt, 0,6546 AgCl, 1,1165 $BaOSO_3$, 0,2425 HO.

III. 2,2656 Grm. gaben 0,6892 AgCl, 0,2512 HO.

IV. 2,8149 Grm. gaben 1,1990 Pt, 0,8620 AgCl, 1,4640 $BaOSO_3$, 0,3006 HO.

V. 2,3490 Grm. gaben 0,9961 Pt, 0,7307 AgCl, 1,2215 $BaOSO_3$, 0,2525 HO.

VI. 2,4333 Grm. gaben 0,7553 AgCl, 0,2591 HO.

I., II., III. waren bei directem Sonnenlicht erhalten, IV., V., VI. bei zerstreutem Tageslicht gebildet, krystallisirt.

Dieses giebt ein ähnliches Atomverhältnifs, wie das Kalksalz, nur mit geringerem Wassergehalt; 4 Pt, 4 Ba, 2 Cl, 10 O, 11 HO. Man hat:

	berechnet	gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Pt	43,03	43,07	43,02	—	42,59	42,40	—
Cl	7,71	7,56	7,35	7,51	7,56	7,68	7,66
HO	10,76	10,94	11,02	11,08	10,67	10,74	10,64
BaO	33,27	32,84	33,29	—	34,11	34,11	—

Nimmt man Platinchlorid in solcher Menge, dafs das Barytwasser nicht hinreicht alles Platin auszufällen, so erhält man einen Niederschlag von dunklerer Farbe und anderer Zusammensetzung. Da bei den folgenden Versuchen meist trüber Himmel war, so hatte sich der gröfste Theil in warzenförmigen Krystallen am Glase angesetzt, während sich der kleinere Theil als flockige Masse ausgeschieden hatte. Die Zusammensetzung war jedoch bei beiden dieselbe.

I. 2,4014 Grm. gaben 1,255 Pt, 0,8686 AgCl, 0,2403 HO.

II. 2,6349 Grm. gaben 1,1158 Pt, 0,9574 AgCl, 1,3369 $BaOSO_3$, 0,2665 HO.

III. 2,5020 Grm. gaben 1,640 Pt, 0,9240 AgCl, 1,2820 $BaOSO_3$, 0,2564 HO.

I. war flockig, II. und III. krystallisirt.

Dieses giebt das Atomverhältnifs: 5 Pt, 5 Ba, 3 Cl, 12 O, 13 HO. Man hat:

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
Pt	42,85	42,70	42,34	42,52
Cl	9,19	8,93	8,97	9,12
HO	10,11	10,00	10,11	10,24
BaO	33,07	—	33,28	33,61

Erwärmt man eine Mischung von Platinchlorid mit Kalkwasser, so erhält man ebenfalls einen Niederschlag, der aufser Platinoxyd Kalk und Chlor enthält, jedoch in anderem Verhältnifs, wie das Sonnensalz. Ich stellte den Versuch in der Art an, dafs ich die Mischung in einem verschlossenen Ballon, der mit der äufseren Luft durch ein Kalirohr communicirte, auf ein Wasserbad brachte und dort so lange stehen liefs, als sich noch ein Niederschlag bildete. Da Kalk in heifsem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem, so wurde dafür Sorge getragen, dafs wenigstens ein Drittel desselben durch Platinchlorid neutralisirt wurde. Bei vorherrschendem Kalk hat der Niederschlag ungefähr die Farbe des Sonnensalzes; wird eine gröfsere Menge Platinchlorid zugesetzt, so erhält man einen Niederschlag von dunklerer Farbe. Die Flüssigkeit färbt sich dabei viel dunkler als sie ursprünglich war. In nachstehenden Versuchen war bei I am Meisten Kalkwasser angewandt worden, bei III am Wenigsten.

I. 2,7346 Grm. gaben 1,4727 Pt, 0,4928 AgCl, 0,4435 CaO.

II. 2,5565 Grm. gaben 1,3908 Pt, 0,4826 AgCl, 0,4024 CaO, 0,4122 HO.

III. 2,9646 Grm. gaben 1,7926 Pt, 0,8083 AgCl, 0,2723 CaO, 0,4081 HO.

Procentisch berechnet erhält man :

	I.	II.	III.
Pt	53,85	54,40	60,46
Cl	4,45	4,66	6,73
HO	—	16,12	13,76
CaO	16,22	15,74	9,18.

Je grösser der Zusatz von Platinchlorid zum Kalkwasser, um so mehr steigt im Niederschlage der Gehalt an Platin und Chlor; Kalk und Wasser nehmen dem entsprechend ab. Mit dem Sonnensalze verglichen ist der bedeutend geringere Gehalt an Chlor bemerkbar.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Barytwasser. Da Baryt in heifsem Wasser löslicher ist, als in kaltem, so wurde Barytwasser in gröfserem Ueberschusse zugesetzt. Das Platin wird alsdann fast vollständig mit gelber Farbe ausgefällt, die Flüssigkeit wird ganz farblos. Wird eine gröfsere Menge Platinchlorid zugesetzt, so erhält man einen Niederschlag von bräuner Farbe und die Flüssigkeit nimmt allmälig eine dunkelrothe Farbe an.

I. 2,3448 Grm. gaben 1,0015 Pt, 0,5298 AgCl, 1,2096 $BaOSO_3$.

II. 2,2488 Grm. gaben 0,9628 Pt, 0,5013 AgCl, 1,1349 $BaOSO_3$, 0,2467 HO.

III. 2,26 Grm. gaben 0,9778 Pt, 0,4535 AgCl, 1,1791 $BaOSO_3$.

IV. 2,261 Grm. gaben 0,9737 Pt, 0,4353 AgCl, 1,1575 $BaOSO_3$, 0,2599 HO.

V. 2,5711 Grm. gaben 1,1039 Pt, 0,6657 AgCl, 1,3362 $BaOSO_3$, 0,2809 HO.

VI. 2,1378 Grm. gaben 0,9175 Pt, 0,5581 AgCl, 1,1165 $BaOSO_3$.

VII. 2,1962 Grm. gaben 0,9585 Pt, 0,4830 AgCl, 1,1286 $BaOSO_3$, 0,2545 HO.

VIII. 2,7731 Grm. gaben 1,2115 Pt, 0,5978 AgCl, 1,4157 $BaOSO_3$.

IX. 2,8881 Grm. gaben 1,4038 Pt, 1,07 AgCl, 1,2014 $BaOSO_3$, 0,2615 HO.

I. bis VIII. waren bei Ueberschufs an Barytwasser gebildet, IX. bei überschüssigem Platinchlorid.

Procentisch berechnet erhält man :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Pt	42,71	42,88	43,26	43,06	42,93	42,91	43,64	43,68	48,64
Cl	5,57	5,51	4,95	4,75	6,39	6,44	5,43	5,32	9,15
HO	—	10,99	—	11,49	10,92	—	11,58	—	9,05
BaO	33,84	33,18	34,22	33,58	34,09	34,26	33,71	33,48	27,28.

Bei Zusatz einer gröfseren Menge Platinchlorid nehmen auch hier im Niederschlage Platin und Chlor zu, Baryt und Wasser dagegen ab.

Ob in allen diesen Niederschlägen Chlor an Calcium und Baryum oder an Platin gebunden, läfst sich schwer entscheiden. J. W. Döbereiner meint, dafs das Verhalten des Kalksalzes gegen Salmiak dafür spreche, dafs Chlor an Calcium gebunden sei. Löst man dasselbe nämlich in Salpetersäure und setzt Salmiak zu, so bleibt die Flüssigkeit klar; erst nach einiger Zeit beginnt sich ein Niederschlag von Platinsalmiak abzusetzen und dieses dauert mehrere Stunden fort. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dafs das Salz als solches in die salpetersaure Lösung übergeht und erst allmälig durch Salmiak zersetzt wird. Auch daraus, dafs man durch Erhitzen und nachheriges Reduciren dem Salze so viel Sauerstoff entziehen kann, als dem ganzen Platingehalt, dasselbe als Platinoxyd angenommen, entspricht, läfst sich dieser Schlufs nicht ziehen, da, wie ich mich durch directen Versuch überzeugt habe, auch Chlorplatinkalium mit Kalk erhitzt Sauerstoff abgiebt. — Um die Constitution des Kalksalzes festzustellen, wurde sein Verhalten gegen *Kohlensäure* untersucht. Das frisch gefällte und ausgewaschene Salz wurde in eine 2 Liter haltende Flasche gebracht, letztere mit Wasser angefüllt und drei Tage lang Kohlensäure eingeleitet, hierauf, nachdem es sich abgesetzt, filtrirt und der Rückstand abermals mit Kohlensäure behandelt. Das Salz nimmt allmälig eine dunkelgelbe Farbe an. Zur Bestimmung des in Lösung gegangenen Theils wurde das Filtrat eingedampft, in verdünnter Salpetersäure gelöst, Platin durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, zur Entfernung des Schwefelammoniums zur Trockne eingedampft und hierauf Chlor durch Silbersalpeter und Kalk durch

Ammoniakoxalat bestimmt. Es gingen nach je dreitägigem Einleiten von Kohlensäure in Lösung über :

	1. Lösung	2. Lösung	3. Lösung	4. Lösung
Pt	0,0158	0,0123	0,0024	—
Cl	0,06804	0,041	0,03608	0,02403
CaO	0,1875	0,0959	0,0638	0,0425.

Auf 1 Atom Cl enthält die Lösung :

Atome		Atome CaO		
Cl : CaO	1 : 3,48	1 : 2,96	1 : 2,223	1 : 2,23.

Der getrocknete Rückstand zeigte folgende Zusammensetzung :

1,9832 Grm. gaben 1,3565 Pt, 0,3396 AgCl, 0,0818 CaO.

Procentisch berechnet und mit dem ursprünglichen Salze verglichen hat man :

	ursprüngliches Salz	durch CO_2 verändert a) procentisch	durch CO_2 verändert b) auf den Pt-Gehalt des ursprünglichen Salzes reducirt
Pt	52,62	68,39	52,62
Cl	9,33	4,23	3,25
CaO	15,24	4,12	3,17
O u. HO	22,81	23,26	17,90
	100,00	100,00	76,94.

Ein ähnliches Verhalten zeigte ein vorher getrocknetes, durch Wärme erhaltenes Barytsalz. Es gingen in Lösung über :

	1. Lösung	2. Lösung	3. Lösung
Pt	0,0100	0,0105	0,0005
Cl	0,0364	0,0187	0,0108
BaO	0,2938	0,1069	0,0633.
Atome Cl : BaO	1 : 3,74	1 : 2,70	1 : 2,71.

Der Rückstand zeigte folgende Zusammensetzung :

1,1947 Grm. gaben 0,8015 Pt, 0,0965 AgCl, 0,1190 $BaOSO_3$.

Mit dem ursprünglichen Salze verglichen hat man :

ursprüngliches Salz		durch CO_2 verändert a) procentisch	b) auf den Pt-Gehalt des ursprünglichen Salzes reducirt
Pt	42,88	67,08	42,88
Cl	5,51	1,99	1,27
BaO	33,18	6,53	4,17
O u. HO	18,43	24,40	15,60
	100,00	100,00	63,92

Demnach wird Chlor mit gröfserer Energie als Calcium und Baryum vom Platin zurückgehalten. Ob ersteres aber an Platin gebunden, läfst sich hieraus nicht ersehen, da der Calcium- und Baryumrückstand hinreicht, alles Chlor zu binden.

Vorstehende Untersuchung wurde unter Leitung des Herrn Prof. C. Schmidt ausgeführt.

Dorpat, Mai 1870.

Ueber die Jodwasserstoffsäure- und die Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen des Bromäthylens und des Brompropylens;

von *E. Reboul* *).

In einer vorhergehenden Mittheilung **) habe ich gezeigt, dafs die Bromwasserstoffsäure bei der Vereinigung mit Bromäthylen und mit Brompropylen je nach ihrem Concentrationsgrade Bromwasserstoffsäure-Verbindungen oder die isomeren Bromide entstehen läfst. Die Jodwasserstoffsäure giebt zu Erscheinungen derselben Ordnung Veranlassung, mit dem Unterschiede, dafs die Bildung der isomeren Ver-

*) Compt. rend. LXX, 853.

**) Diese Annalen CLV, 29. *D. R.*

bindungen nicht mehr auf der ungleichen Concentration der Säure, sondern auf der ungleichen Temperatur beruht. Die Chlorwasserstoffsäure liefert mit dem Bromäthylen nur die entsprechende Chlorwasserstoffsäure-Verbindung, während sie mit dem Brompropylen nur das Propylenchlorobromid giebt.

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure. — In der Kälte verbindet sich die Jodwasserstoffsäure, in einer bei + 4° gesättigten wässerigen Lösung, ziemlich rasch mit dem Bromäthylen. Nach Verlauf von 6 bis 7 Tagen ist die Umwandlung fast vollständig; hat man das Gemische vor der Einwirkung des Lichtes geschützt, so findet man unten in dem Gefäfse eine vollkommen farblose Schichte von der Jodwasserstoffsäure-Verbindung, über welcher eine Schichte von kaum gefärbter Jodwasserstoffsäure steht. Die untere Schichte giebt, wenn nach dem Abscheiden der Destillation unterworfen, einige Tropfen unverändert gebliebenen Bromäthylens und wird dann fast ihrer ganzen Menge nach als eine bei 140 bis 142° übergehende, in Folge des Freiwerdens einer Spur von Jod kaum sich färbende Flüssigkeit erhalten.

Die *Jodwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens* *), C_2H_3Br, HJ, ist eine schwere Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht = 2,50 bei + 1°. Sie siedet bei 141 bis 142°, unter 735^{mm} Druck. Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung oder Natriumäthylat verliert sie HJ und läfst sie wieder Bromäthylen entstehen.

Die concentrirte Jodwasserstoffsäure (in einer bei + 4° gesättigten Lösung) wirkt in der Hitze anders ein als in der Kälte. Wird sie mit Bromäthylen in geschlossenem Gefäfse

---

*) 0,6335 Grm. gaben 1,137 AgBr und AgJ; nach der Formel C_2H_3Br, HJ berechnen sich 1,140 Grm.

0,805 Grm. gaben 1,446 AgBr und AgJ; es berechnen sich 1,449 Grm.

auf 100° erhitzt, so geht die Vereinigung rasch vor sich und man erhält ein *Gemische* von der Jodwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens und dem Aethylenbromojodid. Dieses Gemische, welches den unteren Theil des Gefäfses einnimmt, und die überstehende Lösung von Jodwasserstoffsäure sind durch Jod stark gefärbt. Durch fractionirte Destillation erhält man daraus die vorhergehende Jodwasserstoffsäure-Verbindung (etwa die Hälfte), und dann steigt der Siedepunkt allmälig bis auf 160°, wo das Jodobromid übergeht, welches sich bei der Destillation in erheblicher Menge zersetzt.

Das *Aethylenjodobromid*, C_2H_4BrJ, hat das specifische Gewicht = 2,70 bei + 1°. Es destillirt gegen 160° unter theilweiser Zersetzung und Ausscheidung von freiem Jod, welches die übergegangene Flüssigkeit stark färbt.

Wird die concentrirte Jodwasserstoffsäure mit dem Dritttheil ihres Volumes Wasser verdünnt, so wirkt sie noch bei 100° wie die gesättigte Lösung ein und läfst sie ein Gemische von der Jodwasserstoffsäure-Verbindung und dem Jodobromid sich bilden; nur geht die Einwirkung langsamer vor sich. — Also findet bei höherer Temperatur, welches auch die Concentration der Säure sei, gleichzeitige Bildung der beiden Isomeren statt; in der Kälte hingegen nur Bildung der Jodwasserstoffsäure-Verbindung.

Die *Jodwasserstoffsäure-Verbindung des Brompropylens* *), C_3H_5Br, HJ, bildet sich eben so wie die nächst niedrigere homologe Verbindung durch die in der Kälte vor sich gehende Einwirkung der concentrirten Jodwasserstoffsäure auf Brompropylen. Die Vereinigung erfolgt langsamer. Die Verbindung ist eine Flüssigkeit vom specif. Gewicht 2,20 bei 11°; sie siedet bei 148°, erleidet bei der Destillation in ge-

*) 0,806 Grm. gaben 1,360 AgBr und AgJ; es berechnen sich 1,369 Grm.
0,655 Grm. gaben 1,107 AgBr und AgJ; es berechnen sich 1,112 Grm.

ringem Grade Zersetzung und wird durch Kali zu Jodwasserstoffsäure und Bromäthylen gespalten.

Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure. — Die Chlorwasserstoffsäure scheint selbst in sehr concentrirter (bei 0° gesättigter) Lösung in der Kälte auf das Bromäthylen nicht einzuwirken, oder sie thut es mindestens nur äufserst langsam. Nach 8tägigem Zusammenstehen war noch nicht bemerkliche Vereinigung vor sich gegangen. Nach 48stündigem Erhitzen auf 100° kann man hingegen, wenn gleich auch jetzt der gröfsere Theil des Bromäthylens unverändert geblieben ist, aus dem Producte durch Destillation eine kleine Menge der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens, frei von dem Chlorobromid, abscheiden. Das Resultat ist unabhängig von der Concentration der Säure; mag man eine gesättigte Säure, die an Baumé's Aräometer 26,5° zeigt, oder eine verdünntere Säure, wie die käufliche welche 22° Baumé zeigt, anwenden, so erhält man doch immer nur die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung.

Die *Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens* *), C_2H_3Br, HCl, ist eine farblose Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,61 bis 14°. Sie siedet bei 81 bis 82°, d. i. nahezu bei der Siedetemperatur des Aethylenchlorids. Kali oder Natriumäthylat entziehen ihr nicht das Molecul Chlorwasserstoffsäure unter Wiederbildung des Bromäthylens, sondern ein Molecul Bromwasserstoffsäure unter Bildung von Chloräthylen.

Mit Brompropylen bildet die Chlorwasserstoffsäure, die

---

*)

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	16,9	16,8	16,7
Wasserstoff	3,0	2,9	2,8

0,673 Grm. gaben 1,560 Grm. AgCl und AgBr; es berechnen sich 1,555 Grm.

26,5° wie die 22° Baumé zeigende, bei 100° nur ein einziges Product, wie mit dem Bromäthylen; aber merkwürdiger Weise bildet sich nicht die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung, sondern das Propylenchlorobromid *). Diese Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht = 1,62 bei + 16° ist, siedet ohne Zersetzung bei 112 bis 113° **).

Es geht also aus den hier und in meiner vorhergehenden Mittheilung dargelegten Thatsachen hervor, dafs bei der Vereinigung der Wasserstoffsäuren mit den einfach-gebromten Derivaten des Aethylens und des Propylens unter Umständen, welche sich sehr nahe kommen, zwei Reihen isomerer Verbindungen gebildet werden können. Bei der Bromwasserstoffsäure kommt es dafür, welche entstehe, auf die Concentration, bei der Jodwasserstoffsäure auf die Temperatur an; die Chlorwasserstoffsäure endlich läfst zwar nur Ein Product entstehen, aber mit dem Bromäthylen giebt sie die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung, mit dem Brompropylen hingegen das Chlorobromid.

*) Die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung müfste um 30° niedriger sieden, als die bei 122° siedende Bromwasserstoffsäure-Verbindung, d. h. bei 92° ungefähr; denn die Siedepunktsdifferenz mufs dieselbe sein, wie für die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des gebromten Aethylens (81°) und die entsprechende Bromwasserstoffsäure-Verbindung (110°). Andererseits müfste, da der Siedepunkt der Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Brompropylens (122°) um 12° höher liegt als der der Bromwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens (110°), die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Brompropylens um etwa 12° höher sieden, als die bei 81° siedende homologe Verbindung aus der Aethylenreihe, was 93° giebt. Die oben besprochene Verbindung siedet also um 20° höher als die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung, was zu dem theoretischen Siedepunkt des Chlorobromids gut stimmt.

**)

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	22,7	22,6	22,8
Wasserstoff	3,8	3,8	3,8.

Bildung von Chlormaleïnsäure aus Benzol;
von *L. Carius.*

Durch Einwirkung von Chlorigsäurehydrat auf Benzol *) entsteht bei niederer Temperatur Trichlorphenomalsäure als Hauptproduct. Abgesehen von dem bei Darstellung derselben stets in Folge der Einwirkung von Chlorigsäure-Anhydrid auf Benzol mit auftretenden Dichlorhydrochinon **) findet immer noch, besonders bei rascherem Verlaufe der Reaction, die Bildung einer amorphen, chlorhaltigen, sauren Substanz statt. Man erhält die letztere leicht, indem man die wässerige saure Lösung von der Darstellung der Trichlorphenomalsäure mit Aether erschöpft, aus der Lösung den Aether abdestillirt und den Rückstand in früher beschriebener Weise der Krystallisation der Trichlorphenomalsäure überläfst. Es gelingt so, die letztere fast vollständig zu entfernen; das meist auch in kleiner Menge vorhandene Dichlorhydrochinon kann fast ganz durch wiederholtes Abdampfen der wässerigen Lösung entfernt werden, wobei es mit verdampft. Die restirende völlig amorphe Masse löst man in Wasser ***), entfärbt durch etwas Thierkohle, erschöpft die Lösung mit Aether und destillirt den Aether aus der Lösung ab.

Die so erhaltene, über Schwefelsäure von Aether und Wasser befreite Substanz ist amorph, zähe und fast farblos, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, und zerfliefst an der Luft. Es ist mir nicht gelungen, dieselbe mit Sicher-

*) Diese Annalen CXLII, 129.

**) Daselbst CXLIII, 315.

***) Enthält die Lösung Oxalsäure (Oxydationsproduct von der Darstellung herrührend), so setzt man vorsichtig kohlensauren Kalk zu; eine gröfsere Menge desselben scheint aber auch die Substanz selbst zu verändern, selbst wenn die Lösung noch deutlich sauer ist.

heit rein zu erhalten, weil ihr gut characterisirende Eigenschaften fehlen und Verbindungen derselben wegen der grofsen Leichtigkeit, womit sie ihr Chlor abgiebt, nicht dargestellt werden konnten; zu ihrer Reinigung von Trichlorphenomalsäure und den möglicherweise ebenfalls vorhandenen Spuren von Dichlorhydrochinon eignet sich daher fast nur die Krystallisation dieser beiden. Aus diesem Grunde habe ich auch die Substanz nicht weiter analysirt; eine frühere Analyse macht eine der der Trichlorphenomalsäure, $C_6H_7Cl_3O_5$, nahe stehende Zusammensetzung wahrscheinlich.

Die amorphe Säure wird sowohl durch Reductionsmittel, z. B. Jodwasserstoff, als auch durch Metalloxyde, selbst kohlensaure Salze leicht zersetzt.

Durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure entsteht reichlich gewöhnliche *Bernsteinsäure* neben einer amorphen chlorfreien Säure, und es ist die Menge der so erhaltenen Bernsteinsäure nur wenig kleiner als bei gleicher Behandlung der Trichlorphenomalsäure, so dafs die geringen Beimengungen der letzteren nicht die Ursache davon sein können; die zugleich auftretende amorphe Säure habe ich aber noch nicht näher untersuchen können.

Besser läfst sich die Zersetzung der amorphen chlorhaltigen Säure durch Baryumhydrat verfolgen. Mischt man ihre wässerige Lösung mit Barytwasser in kleinem Ueberschufs, so findet schon in der Kälte eine beim Erwärmen bald beendigte Reaction statt, als deren Producte *Chlorbaryum*, *kohlensaures* und *chlormaleïnsaures Baryum*, $C_4HClBaO_4$, auftreten. Allerdings findet sich neben dem kohlensauren Baryum noch das schwerlösliche Salz einer amorphen chlorfreien Säure und in der wässerigen Lösung phenakonsaures Baryum. Beide sind aber nur in geringer Menge vorhanden und sind offenbar Zersetzungsproducte der Beimengungen der chlorhaltigen Säure (Trichlorphenomalsäure

und Dichlorhydrochinon ?), also ohne Beziehung zu der Reaction derselben *).

Aus der Bildungsweise der amorphen chlorhaltigen Säure scheint hervorzugehen, dafs sie ein Product weiterer Einwirkung von chloriger oder Chlorsäure auf Trichlorphenomalsäure sei. Ihre ungefähr bestimmte Zusammensetzung, vorzüglich aber ihr Verhalten gegen Jodwasserstoff und besonders Baryumhydrat machen noch mehr eine einfache Beziehung zur Trichlorphenomalsäure wahrscheinlich. Ich hoffe daher, die amorphe Säure aus Trichlorphenomalsäure zu erhalten und dadurch und aus ihrem chemischen Verhalten Zusammensetzung und Constitution derselben feststellen zu können.

Monochlormaleïnsäure, $C_4H_3ClO_4$.

Die bei der beschriebenen Reaction entstehende Chlormaleïnsäure wird gewonnen, indem man Baryum und Chlorwasserstoff aus der vom kohlensauren Baryum abfiltrirten Lösung entfernt, deren eine Hälfte mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, und nach Zumischen der zweiten Hälfte die Lösung des sauren Kaliumsalzes zur Krystallisation verdampft. Das saure Kaliumsalz krystallisirt in schwerlöslichen Krystallrinden und läfst sich so ziemlich rein erhalten; zur

*) Ich habe früher gezeigt, dafs Dichlorchinon mit Baryumhydrat neben humusartigen Körpern die Metallverbindung des Dichlorhydrochinons bildet (diese Annalen CXLIII, 315). Um mich sicher zu stellen, dafs die Chlormaleïnsäure nicht vielleicht aus Dichlorhydrochinon entstehe (so unwahrscheinlich diefs auch erschien), habe ich gröfsere Mengen Dichlorchinon mit Baryumhydrat im Ueberschufs zersetzt. Dabei wird das erst entstehende Dichlorhydrochinon allmälig auch vollständig zersetzt; es entstehen neben Chlorbaryum humusartige oder doch amorphe Körper, deren Untersuchung ich nicht weiter verfolgte, als um mich zu überzeugen, dafs *keine* Chlormaleïnsäure dabei sei.

völligen Reinigung mufs aber die *freie* Säure (durch Ausziehen der mit Schwefelsäure vermischten Lösung des sauren Kaliumsalzes erhalten) wiederholt umkrystallisirt werden, um dadurch die hartnäckig anhängende Phenakonsäure zu entfernen.

Monochlormaleïnsäure ist bekanntlich schon früher von Perkin und Duppa*) und zwar durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Weinsäure und Zersetzung des entstandenen Chlorids mit Wasser erhalten; ob aber diese Säure mit der von mir gewonnenen identisch oder nur isomer ist, kann ich nach den nicht hinreichend ausführlichen Angaben darüber nicht sicher entscheiden, und beschreibe daher zunächst die von mir dargestellte Säure; die Uebereinstimmung beider ist indessen so grofs, dafs die Identität wahrscheinlich wird.

Monochlormaleïnsäure krystallisirt ohne Krystallwasser in weifsen Massen, die aus kleinen Nadeln bestehen; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung in der Wärme verdampft die Säure nicht unerheblich mit. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure schmilzt bei 171 bis 172° und erstarrt beim Erkalten unter beträchtlicher Ausdehnung krystallinisch; schmilzt man dieselbe von Neuem, so ist der Schmelzpunkt niedriger in Folge der stattgehabten Bildung von etwas Anhydrid.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure gab :

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei 1. aus 0,1620 Grm. Substanz 0,1881 Kohlensäure und 0,0820 Wasser; 2. aus 0,3542 Grm. Substanz 0,4123 Kohlensäure und 0,0701 Wasser; ferner durch Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre aus 0,2658 Grm. Substanz 0,2481 Chlorsilber und 0,0014 Silber.

---

*) Diese Annalen CXV, 105.

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	für $C_4H_3ClO_4$
Kohlenstoff	31,67	31,76	31,89
Wasserstoff	2,19	2,20	1,99
Chlor	23,27	—	23,59
Sauerstoff	—	—	42,53
			100,00.

Erhitzt man die Säure auf 180°, so siedet sie; es destillirt Wasser und später eine ölige Flüssigkeit, das Anhydrid der Säure, indem zugleich etwas Chlorwasserstoff und kohlige Substanz auftreten. Das *Anhydrid* der Chlormaleïnsäure habe ich nicht näher untersucht; man erhält es durch längeres Erhitzen der Säure auf gegen 180° und Destillation bei gewechselter Vorlage als fast farblose ölige Flüssigkeit, die unzersetzt destillirt und mit Wasser allmälig wieder krystallisirte Chlormaleïnsäure bildet, deren Zusammensetzung und Eigenschaften völlig mit denen der ursprünglich angewandten übereinstimmen.

Die Chlormaleïnsäure wird durch Jodwasserstoff leicht und einfach zu *Bernsteinsäure* reducirt; erhitzt man sie im geschlossenen Rohre kurze Zeit mit Jodwasserstoff auf 120°, so erhält man nach Entfernung des Jods, Jod- und Chlorwasserstoffs durch Verdampfen reine Bernsteinsäure, die in Zusammensetzung und allen Eigenschaften mit der gewöhnlichen übereinstimmt.

Die Chlormaleïnsäure ist zweibasisch. Ihre neutralen Salze mit den Alkalimetallen sind leicht löslich; das Ammoniumsalz verliert beim Abdampfen seiner Lösung Ammoniak und es krystallisirt ein saures Salz in breiten Säulchen; ziemlich leicht löslich ist ferner das Baryum- und Calciumsalz. Die Lösung dieser neutralen oder sauren Salze fällt Eisenchlorid sofort weifsgelb flockig, salpetersaures Silber weifs, undeutlich krystallinisch, und essigsaures Blei amorph; das Silber-

salz scheidet beim Erwärmen leicht metallisches Silber ab, die wässerige Lösung als Spiegel.

Das *saure Kaliumsalz*, $C_4H_2ClKO_4 + OH_2$, krystallisirt in harten, scheinbar rhombischen schwerlöslichen Krystallen mit Krystallwasser.

0,3964 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0341 Wasser, entsprechend 8,60 pC.; berechnet 8,71 pC. Wasser.

Das bei 110° getrocknete Salz gab durch Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre*) 1. aus 0,2602 Grm. Substanz 0,1950 Chlorsilber und 0,0015 Silber, 2. aus 0,3080 Substanz 0,2071 Chlorsilber und 0,0017 Silber; ferner 1. aus 0,2252 Grm. Substanz 0,0884 Chlorkalium und 2. aus 0,3625 Substanz 0,1427 Chlorkalium.

	Gefunden.		Berechnet
	1.	2.	für $C_4H_2ClKO_4$
Chlor	18,73	18,43	18,82
Kalium	20,85	20,64	20,73.

Bei Bestimmung der Löslichkeit in Wasser hinterliefsen 14,1337 Grm. bei 16° gesättigter Lösung 0,8165 lufttrockenes Salz. 100 Theile Wasser lösen daher bei 16° 6,13 Theile Salz ($C_4H_2ClKO_4 + OH_2$).

Das *Baryumsalz* krystallisirt mit Krystallwasser, $(C_4HClBaO_4)_2 + (OH_2)_5$, in weifsen kreideartigen Krystallrinden, die aus sehr kleinen Blättchen und Prismen bestehen.

0,5160 Grm. des *lufttrockenen* Salzes verloren bei 120° 0,0720 Wasser, entsprechend 13,95, berechnet 13,63 pC. Wasser. — Die Analyse des bei 120° *wasserfreien* Salzes gab 1. aus 0,4429 Grm. Substanz 0,3608 schwefelsaures Baryum, 2. aus

*) Die Bestimmung des Kaliums läfst sich in solchen Salzen nicht ohne Verlust durch blofses Glühen an der Luft und Behandlung mit Chlorwasserstoff ausführen. Ich habe den Inhalt des Rohres nach Oxydation mit Salpetersäure verdampft, den Rückstand durch Verdampfen mit Chlorwasserstoff in Chlorkalium verwandelt und dieses im Platintiegel wie immer geschmolzen, wobei hier gar keine Schwärzung mehr eintrat, die bei schwer oxydirbaren Körpern wohl noch vorkommt, aber doch ohne Verlust herbeizuführen.

0,7652 Grm. Substanz 0,6213 schwefelsaures Baryum, und ferner durch Oxydation im geschlossenen Rohre aus 0,3498 Grm. Substanz 0,1753 Chlorsilber und 0,0013 Silber.

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	für $C_4HClBaO_4$
Baryum	47,88	47,72	47,98
Chlor	12,52	—	12,44.

Das Baryum- und ähnlich das Calciumsalz sind in heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem, und scheiden sich daher auch beim Abdampfen der Lösung in Krystallrinden ab; in starkem Alkohol sind sie nicht löslich.

Das *Bleisalz* ist ein weifser *amorpher* Niederschlag, der in neutraler Salzlösung gefällt und bei 100° getrocknet bei der Analyse folgendes Resultat ergab :

Aus 0,3163 Grm. Substanz wurden 0,2712 schwefelsaures Blei erhalten, entsprechend 58,56 pC.; berechnet für $C_4HClPbO_4$ sind 58,24 pC. Blei.

Marburg, April 1870.

Untersuchungen über neue Platinderivate der Phosphorbasen;

von *A. Cahours* und *H. Gal**).

In dem Thierreiche findet sich eine Substanz von basischer Natur, welche krystallisirbar ist und gut krystallisirende Verbindungen zu bilden vermag; in gewisse Theilen des Organismus concentrirt, findet sie sich hier immer nur in geringen Mengen. Sie wurde zuerst von Strecker aus der Galle erhalten und später von ihm in dem Eigelb wiederge-

*) Compt. rend. LXX, 897.

funden; sie wurde von ihm als *Cholin* bezeichnet. Später wurde sie von Liebreich aus dem Gehirn dargestellt und als *Neurin* benannt.

Diese Verbindung, welche man als auch im Blute vorkommend nachgewiesen hat, scheint auch in dem Pflanzenreiche zu existiren; wenigstens haben von Babo und Hirschbrunn aus dem Senfsamen eine von ihnen als *Sinkalin* bezeichnete Substanz erhalten, deren Zusammensetzung und Eigenschaften die vollständigste Uebereinstimmung mit denen des Cholins zeigen.

Durch Wurtz vermittelst der gegenseitigen Einwirkung des Trimethylamins und des Glycol-Chlorhydrins dargestellt, wäre dieses interessante Product eine aus der Vereinigung des Trimethylamins mit dem Oxymethyl resultirende Ammoniumbase.

Eine mit dem Cholin die vollständigste Analogie zeigende Phosphorverbindung war einige Jahre vorher von Hofmann durch die wechselseitige Einwirkung von Trimethylphosphin und dem alkalischen Producte, welches bei der Behandlung des Bromäthyltriäthylphosphoniumbromürs mit Silberoxyd resultirt, erhalten worden.

Da Liebreich kürzlich *) durch die Einwirkung gewisser oxydirender Agentien auf das Neurin eine sauerstoffreichere Base erhalten hat, welche er auch künstlich in der Art erhielt, dafs er Trimethylamin auf Monochloressigsäure einwirken liefs, so haben wir Versuche in der Absicht ausgeführt, in der Reihe der Phosphine ähnliche Verbindungen darzustellen, wie die, welche in der Reihe der Ammoniumbasen bekannt geworden sind.

Wir haben also in zugeschmolzenen Röhren das Gemische von Triäthylphosphin und Monochloressigsäure und von Tri-

---

*) Berichte der deutschen chem. Ges. 1869, 12 u. 167. *D. R.*

äthylphosphin und Monochloressigsäure-Aether bei der Temperatur des Wasserbades erhitzt. Eine ziemlich lebhafte Einwirkung tritt in beiden Fällen ein, und bald erstarren diese Gemische zu einer sehr deutlich krystallisirten Masse. Nach Beseitigung der überschüssigen Monochloressigsäure oder des Aethers derselben, welche beide Substanzen wir absichtlich in gröfserer Menge als nöthig angewendet haben, behandelten wir das Reactionsproduct mit einer wässerigen Lösung von Platinchlorid.

Das Product von der Einwirkung des Monochloressigsäure-Aethers giebt sehr schöne orangegelbe Schuppen, welche wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und in Aether sind. Dieses Product, welches man leicht im reinen Zustand erhalten kann, läfst sich betrachten als resultirend aus der Vereinigung des Triäthylphosphins mit dem Monochloressigsäure-Aether.

Die freie Monochloressigsäure liefert unter denselben Umständen orangegelbe feine Nadeln, aber in diesem Falle, namentlich wenn man die Flüssigkeit während einiger Minuten kochen liefs und wenn dieselbe einen kleinen Ueberschufs von Triäthylphosphin enthält, beobachtet man die Bildung einer kleinen Menge einer sehr beständigen gelben, Platin enthaltenden Verbindung. Da wir diese Verbindung bei mehreren Darstellungen in constanter Weise erhalten hatten, vermutheten wir, dafs sie wohl von der gegenseitigen Einwirkung des Triäthylphosphins und des Platinchlorids herrühren möge.

Um diese Vermuthung zu prüfen, setzten wir zu einer in einer Schale enthaltenen wässerigen Lösung von Platinchlorid einen schwachen Ueberschufs von Triäthylphosphin und erhitzten die Flüssigkeit zum Kochen. Der zuerst entstandene röthliche Niederschlag verschwand bald, und aus der weiter concentrirten Flüssigkeit schieden sich hellgelbe

Krystalle ab. Diese letzteren, welche in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich sind während sie sich bei gewöhnlicher Temperatur in dieser Flüssigkeit kaum auflösen, scheiden sich bei dem Erkalten einer siedend gesättigten Lösung in der Form schöner schwefelgelber, leicht zerreiblicher Prismen aus. Dieses Product löst sich ziemlich leicht in Aether und scheidet sich bei sehr langsamem Verdunsten desselben in grofsen harten, bernsteingelben und vollkommen durchsichtigen Prismen aus. Nach Descloizeaux' Bestimmung sind diese Krystalle auf ein schiefes rhombisches Prisma von 92° 30′ zu beziehen, an welchem die Endflächen zu den Seitenflächen unter 112° 30′ geneigt sind; eine gewisse hemiëdrische Ausbildung scheint an den Krystallen dieser Substanz vorzukommen, was Descloizeaux noch genauer zu untersuchen beabsichtigt.

Unabhängig von den eben besprochenen Krystallen bildet sich immer noch, manchmal in sehr geringer Menge und unter anderen Umständen in ziemlich beträchtlichen Quantitäten, eine weifse Substanz, welche man von dem vorhergehenden Producte leicht mittelst Aether trennen kann, in welchem sie unlöslich ist, während die gelben Krystalle sich leicht darin lösen.

Nachdem wir einmal ein Verfahren zur Darstellung und Reinigung des gelben Körpers gefunden hatten, blieb uns nur noch übrig, die Analyse desselben auszuführen, um uns bezüglich seiner Constitution klar werden zu lassen und uns seine Bildung durch die gegenseitige Einwirkung der zusammengebrachten Körper erklären zu können.

Das, wie angegeben, aus der Einwirkung des reinen Triäthylphosphins auf das Platinchlorid resultirende Product hat eine einfache Zusammensetzung, welche sich durch die Formel $P(C_4H_5)_3PtCl$ ausdrücken läfst. Seine Bildung aus

den genannten Körpern erklärt sich in einfachster Weise; man hat nämlich:

$$3P(C_4H_5)_3 + 2PtCl_2 = P(C_4H_5)_3Cl_2 + 2P(C_4H_5)_3PtCl.$$

Die aufgestellte Formel stützt sich auf Analysen, welche die folgenden Zahlen ergaben:

	berechnet		gefunden		
C_{12}	72	28,63	28,15	28,05	28,43
H_{15}	15	5,96	5,92	6,12	5,86
P	31	12,33	—	—	—
Cl	35,5	14,11	13,74	14,05	
Pt	98	38,97	38,51	37,69	38,75
	251,5	100,00.			

Der kleine Mindergehalt an Platin, welchen die eine der Analysen ergab, beruht darauf, dafs, obgleich wir die Vorsicht gebraucht hatten, das Salz nach Zusatz von kohlensaurem Natron zu glühen, doch ein geringer Verlust an Platin statt hatte, in Folge der Verflüchtigung einer Spur einer Phosphorverbindung dieses Metalls, deren Bildung sich nur sehr schwierig ganz vermeiden läfst.

Läfst man eine Lösung der vorhergehenden Verbindung in absolutem Alkohol auf eine alkoholische Lösung von Brom- oder Jodkalium, von Kaliumsulfhydrat oder essigsaurem Kali einwirken, so beobachtet man eine allmälige Ausscheidung von Chlorkalium, während man durch Verdampfen der überstehenden alkoholischen Lösung sehr gut krystallisirende Verbindungen erhält, in welchen sich das Chlor des gelben Salzes durch Brom, Jod u. s. w. ersetzt findet. — Die Bromverbindung bildet hellgelbe, stark glänzende Prismen. Die Jodverbindung scheidet sich in der Form hell orangefarbener Prismen aus. Das Sulfhydrat bildet lange durchsichtige bernsteingelbe Nadeln, während die Schwefelverbindung in Form einer pechartigen Masse erhalten wird. Die Essigsäure-

verbindung bildet schöne durchsichtige, ziemlich grofse und vollkommen farblose Prismen.

Nachdem die Constitution des gelben Körpers in dieser Art festgestellt war, haben wir uns über die des weifsen zu unterrichten gesucht.

Der gelbe Körper ist in reinem Wasser unlöslich, aber er löst sich sofort darin auf, wenn man Triäthylphosphin zusetzt. Ist die Menge des angewendeten Wassers klein und dampft man die Lösung rasch ein, so scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, welche auch noch nach dem Trocknen eine gewisse Weichheit zeigen. Wird diese Substanz alsbald nach ihrer Darstellung mit kaltem Wasser behandelt, so löst sie sich vollständig in demselben auf. War sie aber während einiger Zeit sich selbst überlassen, so löst sie sich darin nur noch theilweise und es bleibt eine beträchtliche Menge eines weifsen krystallinischen Rückstandes. Dasselbe tritt ein, wenn man die vorbesprochene Lösung während einiger Zeit kochen läfst; auch dann scheidet sich eine weifse krystallinische Substanz aus, welche mit der vorerwähnten identisch ist, wie diese sich in siedendem Alkohol löst und bei dem Erkalten dieser Lösung in kleinen Prismen ausscheidet. Diese Verbindung, welche sich in Nichts von derjenigen unterscheidet, deren Bildung bei der gegenseitigen Einwirkung des Triäthylphosphins und des Platinchlorids oben besprochen wurde, besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie der gelbe Körper, was die folgenden Resultate der von uns ausgeführten Analysen feststellen, welche auch zu der Formel $P(C_4H_5)_3PtCl$ führen :

	gefunden			
Kohlenstoff	28,39	28,34	28,33	28,45
Wasserstoff	6,04	5,92	6,03	5,98
Phosphor	—	—	—	—
Chlor	13,91		14,08	
Platin	38,66		37,93.	

Wir haben diese Substanz einmal unter Umständen entstehen sehen, welche ihre Bildungsweise deutlich erkennen liefsen. Als wir den gelben Körper in wasserfreiem Aether gelöst und Triäthylphosphin tropfenweise zugesetzt hatten, um die lösliche Verbindung sich bilden zu lassen, beobachteten wir die Ausscheidung eines schön weifsen krystallinischen Niederschlags. Der letztere, welcher in Aether und in Wasser unlöslich ist, löst sich leicht in siedendem Alkohol und scheidet sich bei langsamem Erkalten dieser Lösung in Form von Prismen aus, welche mit den in dem Vorhergehenden besprochenen nach Zusammensetzung und Eigenschaften identisch sind.

Die weifse Verbindung ist somit nur eine isomere Modification des gelben Körpers, deren Bildung durch das Zusammenkommen des letzteren mit Triäthylphosphin veranlafst wird. Hieraus erklärt sich, dafs man, je nachdem man mehr oder weniger Triäthylphosphin behufs der Darstellung des gelben Körpers anwendet, bald ausschliefslich den letzteren, bald Gemenge erhält, in welchen die weifse Verbindung vorwalten kann.

Wir haben aufserdem synthetisch nachgewiesen, dafs der gelbe Körper aus der Einwirkung des Triäthylphosphins auf Platinchlorür durch directe Vereinigung dieser beiden Substanzen resultirt, was immerhin gewisse Vorsichtsmafsregeln erfordert.

Der gelbe Körper und der weifse Körper absorbiren jeder ein Molecul Brom. Die durch den ersteren Körper gebildete Bromverbindung wird in Form kleiner Krystalle von sehr reicher orangerother Farbe erhalten, welche in Alkohol selbst bei der Siedehitze dieser Flüssigkeit kaum löslich sind. — Das Jod verhält sich zu diesen Körpern wie das Brom, und giebt Producte, welche in langen gelben, seideartig aussehenden Nadeln krystallisiren. — Wird endlich

der gelbe Körper mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak oder von einem substituirten Ammoniak in zugeschmolzener Röhre erhitzt, so erhält man schöne krystallisirbare Producte, deren Untersuchung wir beabsichtigen.

Die sehr einfache Zusammensetzung der im Vorhergehenden besprochenen Producte ist eine solche, dafs man dieselben als Verbindungen betrachten kann, die dem grünen Magnus'schen Salze, $NH_3, PtCl$, analog sind, in welchem das Ammoniak durch Triäthylphosphin ersetzt wäre.

Ueber zwei neue Metallderivate des Glycerins;

von *P. Schottländer.*

I.

Bei der Einwirkung einer Lösung von Kaliumpermanganat auf eine Mischung von Glycerin mit mäfsig verdünnter Aetznatronlauge wurde die Bildung tief blutrother oder violetrother Flüssigkeiten beobachtet, welche sich durch Wasserzusatz, besonders beim Erhitzen, unter Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlages rasch entfärbten. Durch Variiren der Concentration der Lösungen wurde dann zufällig ein scharlachrother Niederschlag neben einer violetrothen Flüssigkeit erhalten. Derselbe bildet sich stets, wenn man in eine kochende Mischung von Glycerin von 1,25 bis 1,26 specif. Gewicht mit Aetznatronlauge von 1,36 bis 1,38 specif. Gewicht, welche etwa gleiche Molecule $C^3H^8O^3$ und NaHO enthält, eine heifse concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat tropft.

Zur Darstellung der Substanz operirte man folgendermafsen : 80 Thle. Glycerin und 88 Thle. Natronlauge von den angegebenen Concentrationen wurden in einem geräumigen Becherglase, welches wegen des starken Schäumens nur zum dritten Theile von der Mischung erfüllt war, auf dem Sandbade unter Umrühren zum Sieden erhitzt, und dann wurde unter fortgesetztem Umrühren eine Lösung von 9 Th. krystallisirten Kaliumpermanganats in 80 Th. heifsen Wassers allmälig hinzugefügt. Hierbei bringt jeder Tropfen letzterer Lösung unter starkem Zischen auf der Oberfläche der Flüssigkeit einen schwarzen Niederschlag hervor, der sich aber sofort in die rothe Substanz verwandelt. Zuletzt ist der ganze Gefäfsinhalt von letzterer erfüllt, aber dieselbe erscheint unter der intensiv violetrothen Lösung chocoladenbraun, und nur an deren Oberfläche tritt ihre wahre scharlachrothe Farbe zu Tage.

Bei den angegebenen Verhältnissen bleibt die Masse dünnflüssig genug, als dafs Zersetzung durch Ueberhitzen (Anbrennen) zu befürchten wäre. Hat die Lösung des Permanganats nicht die gehörige Concentration, so findet die Einwirkung mit viel weniger Heftigkeit statt, und der Anfangs entstehende rothe Niederschlag löst sich wieder, so dafs eine schwarzviolette Flüssigkeit *) entsteht.

Was nun die Reindarstellung und Trennung der rothen Verbindung von der nach dem Erkalten dick syrupförmigen Mutterlauge betrifft, so ist dieselbe, hauptsächlich wegen der leichten Zersetzbarkeit beider durch Wasser und die Kohlensäure der Luft, mit grofsen Schwierigkeiten verbunden**). Starker Alkohol wirkt zwar nicht ein, aber durch denselben

*) Aus einer solchen wurde durch concentrirte Natronlauge Manganoxyd-Oxydulhydrat gefällt.

**) Die Bunsen'sche Filterpumpe würde hier vielleicht gute Dienste leisten.

werden aus der Mutterlauge fremde Salze, wie Natriumcarbonat, welches sich durch Anziehen von Kohlensäure während des Darstellungsprocesses bildet, ferner Kalium- oder Natriumoxalat (Oxalsäure entsteht als Oxydationsproduct eines Theils des Glycerins), sowie besonders Kalium- und Natriumsulfat in bedeutender Menge gefällt, wenn das benutzte Natriumhydrat nicht absolut frei von Schwefelsäure war. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es mir endlich, auf folgende Weise selbst aus sulfat- und chloridhaltiger Natronlauge eine nahezu reine Substanz darzustellen.

Das Becherglas, in welchem der Procefs ausgeführt worden war, wurde so schnell als möglich abgekühlt und dabei von Zeit zu Zeit das sich an den Wandungen condensirende Wasser entfernt. Dann wurde der Inhalt desselben in einen geräumigen, luftdicht verschliefsbaren Kolben gebracht, das mehrfache Volum einer Mischung von 1 Raumtheil Glycerin von 1,26 specif. Gew. mit 2 Raumtheilen Alkohol von 80 pC. Tr. hinzugefügt, eine Zeit lang heftig geschüttelt und 48 Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit vorsichtig vom Niederschlage abgegossen und letzterer noch mehrere Male durch Schütteln mit der angegebenen Mischung und Decantiren gewaschen, bis man annehmen konnte, dafs alle überschüssige Natronlauge entfernt war. Die obige alkoholische Glycerinlösung besitzt, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, ein ziemlich bedeutendes Lösungsvermögen für die Carbonate und Chloride des Kaliums und Natriums, ein geringeres für die Oxalate und Sulfate dieser Metalle. Dieselbe löst freilich auch zum Theil den rothen Niederschlag mit rubinrother Farbe, weshalb man sich durch diese Farbe der zuletzt abgegossenen Flüssigkeitsportionen nicht zu der Voraussetzung verleiten lassen darf, als rührte dieselbe noch von ausgezogener Mutterlauge her.

Nachdem die Entfernung des überschüssigen Natriumhydrats vorausgesetzt werden konnte, wurde das Auswaschen des Niederschlages mit 90 procentigem, zuletzt mit höchst rectificirtem Alkohol durch Decantiren so lange fortgesetzt, bis die abgegossene Flüssigkeit farblos erschien und bis sich durch Verdampfung einer Probe kein Glycerin mehr in derselben nachweisen liefs, dann der Niederschlag mit Aether übergossen, auf ein Filter gebracht, einige Male mit absolutem Aether gewaschen und sogleich, zuerst in gelinder Wärme, dann bei 100° getrocknet.

Die neue Verbindung stellt im feuchten Zustande eine lebhaft scharlachrothe, getrocknet eine blafs gelblichrothe Masse dar, die durch Druck zu einem äufserst lockeren, sehr leicht verstäubenden Pulver zerfällt, welches sich meist sehr fest an die Wände des Gefäfses anlegt, in dem es aufbewahrt wird, schwachen Fettglanz zeigt und sich fettig anfühlt, wie Talk. Sein Geschmack ist schwach alkalisch und etwas schrumpfend. Unter dem Mikroscop erscheint dasselbe als aus sehr kleinen, rothgelben, undeutlich ausgebildeten Krystallkörnchen bestehend.

Die bei 100 bis 110° getrocknete Substanz ändert bei 120° ihr Gewicht nicht, beim weiteren Erhitzen bis auf 160° nur äufserst langsam, indem ihre Farbe ein wenig dunkler wird.

0,7564 Grm. bei 120° getrockneter Substanz wurden im bedeckten Tiegel je 1 Stunde auf folgenden Temperaturen im Luftbade erhalten :

	Hierbei betrug der Gewichtsverlust
auf 135 bis 140°	0,0020 Grm.
auf 150 bis 155°	weitere 0,0008 Grm.
auf 160°	weitere 0,0012 Grm.

also im Ganzen 0,0040 Grm. oder 0,53 pC.

Beim Erhitzen auf 170 bis 175°, gleichgültig ob im offenen oder im bedeckten Tiegel, tritt plötzliche Zersetzung unter

beträchtlicher Wärmeentwickelung und so heftiger Entbindung eigenthümlich empyreumatisch riechender Dämpfe ein, dafs ein Theil der Substanz umhergeschleudert wird. Es bleibt ein dunkel graubraunes Gemenge von Natriumcarbonat, etwas Natriumoxalat, einem Oxyd des Mangans (wahrscheinlich Oxydoxydul) und brauner kohliger, zum Theil in Wasser löslicher Materien. — Wird die Substanz an einem Punkte mit einem glühenden Körper berührt, so verglimmt sie durch ihre ganze Masse unter Verbreitung dampfförmiger Zersetzungsproducte, welche den nämlichen Geruch besitzen, wie die oben erwähnten.

Der Luft ausgesetzt färbt sich die Substanz allmälig, zuerst graubraun, dann schwarzbraun, wird feucht und zuletzt schmierig. Viel schneller unterliegt sie dieser Veränderung, wenn zugleich das Licht einwirkt; aber letzteres allein bewirkt ebenfalls schon graubraune Färbung, selbst wenn die Substanz in einem geschlossenen Glasröhrchen über Calciumchlorid aufbewahrt wird. Deshalb ist das Auswaschen und die Aufbewahrung des Niederschlages an einem vor dem directen Auffallen des Tageslichtes geschützten Orte vorzunehmen.

Die Elementarbestandtheile der Substanz sind Mangan, Natrium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die Analyse ergab folgende Resultate :

	Präparat A		
	I.	II.	Präparat B
Mangan	19,44	19,36	20,04
Natrium	16,82	—	—.

Das Präparat A enthielt aufserdem als Verunreinigung 0,51 pC. Calcium (wahrscheinlich als Calciumhydrat), welches aus dem nicht ganz kalkfreien Glycerin in dasselbe übergegangen war, ferner noch Spuren von Kalium.

Das Präparat B war mit chemisch-reiner Natronlauge dargestellt. Auf Calcium war bei demselben keine Rücksicht genommen worden.

In kaltem Wasser löst sich die Substanz Anfangs mit gelbrother Farbe; aber schon nach wenigen Minuten beginnt die Lösung sich zu trüben und nach etwa 24 Stunden ist alles Mangan als stark alkalihaltiges *Peroxydhydrat* niedergefallen (nach dem Kochen sogleich), während sich in der farblosen Flüssigkeit *Natriumhydrat* befindet. Wurde diese nach dem Abfiltriren des Niederschlages dann mit Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet, so zog 94 procentiger Alkohol aus dem Rückstande eine Substanz aus, die in allen Eigenschaften, so weit diese nicht durch den Rückhalt einer geringen Menge Natriumsulfats modificirt waren, mit gewöhnlichem *Glycerin* übereinstimmte. Der zu niedrig gefundene Siedepunkt (etwa 260°) hätte allenfalls einigen Zweifel an der Identität des fraglichen Stoffes mit Glycerin erwecken können; doch beruht diese Bestimmung höchst wahrscheinlich auf einem Beobachtungsfehler, da nur etwa 3 Grm. wasserhaltiger und mit etwas Natriumsulfat verunreinigter Substanz vorlagen und das Sieden nach Austreibung des Wassers stofsweise erfolgte. — Wenn nun aus der rothen Manganverbindung durch Einwirkung von Wasser Glycerin entsteht, so kann in derselben die Existenz des Radicals Glyceryl, C^3H^5, vorausgesetzt werden.

Zur näherungsweisen Bestimmung der Menge des letzteren wurden 1,738 Grm. der Substanz A in etwa 300 CC. Wasser vertheilt und zur Beschleunigung der Zersetzung eine Zeit lang Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Manganperoxydhydrat wurde darauf mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich viel Natriumsulfat

ausgeschieden hatte, der Rückstand mit Alkohol von 94 pC. ausgezogen, der Auszug dann bei + 80° eingedampft und der Rückstand noch so lange auf 100° erhitzt, bis derselbe nach dem Erkalten einen dicken Syrup darstellte. Derselbe wurde hierauf gewogen, das Glycerin verbrannt und das zurückbleibende Natriumsulfat in Abzug gebracht. Es wurden so 1,06 Grm. wasserhaltigen Glycerins erhalten. Nimmt man mit Chevreul darin noch 6 pC. H^2O an, so hätten also 1,738 Grm. Substanz 1,00 Grm. $C^3H^8O^3$ geliefert. Diefs entspricht einem Glycerylgehalt von 26 pC.

Das durch Wasser aus der rothen Verbindung abgeschiedene Manganperoxydhydrat hält, wie schon oben angedeutet, hartnäckig eine ziemlich beträchtliche Quantität Alkali zurück, selbst wenn Kohlensäure bei der Zersetzung zu Hülfe genommen war. Es ist schwarzbraun von Farbe und äufserst voluminös. Wird die mechanisch eingeschlossene alkalische Lösung durch Auswaschen mit wenig Wasser entfernt, so wird selbst durch anhaltendes Waschen mit siedendem Wasser kein Alkali mehr ausgezogen. Das Oxyd besitzt nach dem Trocknen bei 100 bis 110° keine constante Zusammensetzung. In zwei Präparaten wurden gefunden 54,32 und 58,79 pC. Mangan; die Zusammensetzung eines dritten, aus einer stark mit Kaliumsalzen verunreinigten Substanz erhaltenen Präparates war :

Mangan	57,26 pC.
Diese verlangen Sauerstoff zur Bildung von MnO	16,69 „
Oxydirend. wirkender Sauerstoff *)	14,73 „
Kaliumoxyd	2,84 „
Natriumoxyd	2,75 „
Bei 240° entweichendes Wasser	5,25 „
	99,42 pC.

*) Durch Titriren mit Normaloxalsäure und Chamäleonlösung bestimmt.

Theoretisch müfste der oxydirend wirkende Sauerstoff hier ebenfalls 16,59 pC. betragen haben; doch wurde bei den mehrfach ausgeführten Bestimmungen desselben in anderen Präparaten immer weniger gefunden, als dem Mangangehalte entsprach. Dafs das Manganperoxydhydrat leicht etwas Sauerstoff verliert, wurde übrigens schon früher von Otto *) beobachtet.

Die oben erwähnte violetrothe Flüssigkeit, welche sich durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Mischung von Glycerin und Natriumhydrat neben dem rothen Niederschlag bildet, scheint nur eine Lösung des letzteren in der überschüssigen Flüssigkeitsmischung zu sein; denn wird dieselbe mit etwa ihrem 4fachen Volum 90procentigen Alkohols vermischt, vom Niederschlage durch Filtriren getrennt und in einem verschlossenen Gefäfs einige Wochen sich selbst überlassen, so scheidet sich ein neuer Antheil der rothen Verbindung in mikroscopischen Krystallkörnchen ab, welche zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind, indessen gemengt mit weifsen, ebenfalls nur unter dem Mikroscop erkennbaren, dendritisch gruppirten Kryställchen (wahrscheinlich einem Kaliumsalz).

Ein solches Präparat wurde auf angegebene Weise mit Glycerin-Alkoholmischung durch Decantiren gewaschen; doch gelang es nicht, die Beimengungen vollständig zu entfernen, obwohl die Mischung vor dem jedesmaligen Aufgiefsen auf etwa + 40° erwärmt wurde.

Die Analyse ergab :

Mangan	20,18	pC.
Natrium	15,42	pC.
Kalium	0,57	pC.

Auf Calcium war keine Rücksicht genommen worden.

---

*) Diese Annalen XCIII, 377.

Aus dem früher Gesagten geht hervor, in welcher Weise die neue Verbindung entsteht: aus dem Kaliumpermanganat reducirt sich zuerst auf Kosten eines Theils des Glycerins Manganperoxydhydrat, und dieses bildet dann mit dem nicht angegriffenen Glycerin und Natriumhydrat die neue Verbindung. Wenn dem wirklich so ist, so war vorauszusehen, dafs diese auch entstehen mufste, wenn man auf anderem Wege bereitetes Manganperoxydhydrat mit einer Mischung gleicher Molecule Glycerin und Natriumhydrat (als Lauge von 1,36 bis 1,38 spec. Gewicht) kocht; und in der That, wendet man ein Oxydhydrat an, das durch Natriumhypochlorit aus einer Lösung von essigsaurem Manganoxydul gefällt ist, so bildet sich derselbe rothe Niederschlag, und auf diesem Wege gelingt seine Darstellung sogar viel leichter und sicherer, als mit Kaliumpermanganat, sobald man nur einen gehörigen Ueberschufs der Flüssigkeitsmischung anwendet. Folgende Verhältnisse gaben mir ein recht befriedigendes Resultat.

Ungefähr 4 Theile trockenen Manganperoxydhydrats werden mit Wasser zu einem feinen und vollkommen gleichmäfsigen Brei angerührt; oder noch besser, es wird eine entsprechende Menge frisch gefällten Oxydhydrats genommen und in ein Becherglas eingetragen, in welchem sich eine Mischung von 70 Th. Glycerin von 1,26 spec. Gewicht mit 77 Th. Natronlauge von 1,38 spec. Gewicht befindet, worauf die Mischung unter Umrühren zum Sieden erhitzt wird. Ein wenige Minuten lang fortgesetztes Kochen genügt meistens, um das Oxydhydrat absolut vollständig in die neue Verbindung überzuführen. Ein Theil löst sich auch hier mit violettrother Farbe. Sollte sich Anfangs an den Becherglaswänden etwas von der Substanz durch condensirtes Wasser zersetzen, so wird dieselbe regenerirt, sobald das ausgeschiedene Manganperoxydhydrat mit der kochenden Flüssigkeit in Berüh-

rung kommt. Daraus sieht man, dafs auch das durch Wasser aus der rothen Substanz abgeschiedene Oxydhydrat zur Darstellung derselben wieder benutzt werden könnte. Ueberhaupt scheint die Bereitungsweise desselben ziemlich gleichgültig zu sein, denn diese gelingt eben so gut mit einem Oxydhydrat, das aus einer Lösung von Kaliumpermanganat durch verdünnten Weingeist gefällt ist.

Die erhaltene Verbindung wird auf die früher angegebene Weise und unter Beobachtung der erwähnten Vorsichtsmafsregeln ausgewaschen; doch ist es besser, hier zu der alkoholischen Glycerinlösung statt des 80 procentigen 90 procentigen Alkohol anzuwenden, da die Fällung verunreinigender Salze durch diese Mischung nicht zu befürchten und der Wassergehalt jener grofs genug ist, um unter Umständen die reine Farbe des Präparats zu beeinträchtigen, was beginnende Zersetzung andeutet.

Die Ausbeute ist wegen der Löslichkeit der Substanz auch in der letzterwähnten Glycerin-Alkoholmischung nur eine geringe. Sie beträgt ungefähr das gleiche Gewicht des angewandten (trockenen) Manganperoxydhydrats.

Ein auf die zuletzt angeführte Weise bereitetes Präparat zeigte folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Mangan	—	19,73
Natrium	16,21	16,15.

Auch dieses Präparat war wieder mit 0,84 pC. Ca verunreinigt.

Zur annähernden Bestimmung des Glyceryls wurden 5,05 Grm. Substanz in der oben angegebenen Weise behandelt und lieferten 3,32 Grm. wasserhaltigen Glycerins, welches 3,12 Grm. $C^3H^8O^3$ = 27,5 pC. C^3H^5 entspricht.

Dafs die kleine Menge Calcium in den analysirten Präparaten nicht etwa ein wesentlicher Bestandtheil der neuen

Verbindung ist, geht mit völliger Sicherheit daraus hervor, dafs ihre Darstellung eben so gut mit kalkfreiem, durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gereinigtem Glycerin gelingt. Leider stand nicht genug von solchem zu Gebote, um eine für die Analyse hinreichende Quantität der Manganverbindung darzustellen.

Die Analysen der Präparate A, B und D stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, nahezu mit der Formel $(C^3H^5)^2Na^2MnO^6$ überein.

	Berechnet		Gefunden						
			Präp. A			Präp. B	Präp. D		
			I.	II.	III.		I.	II.	III.
2 (C^3H^5)	82	29,37	—	—	26	—	—	—	27,5
2 Na	46	16,48	16,82	—	—	—	16,21	16,15	—
Mn	55,2	19,77	19,44	19,36	—	20,04	—	19,73	—
6 O	96	34,38	—	—	—	—	—	—	—
	279,2	100,00.							

Die Bestimmungen des Mn, Na und Ca wurden gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dafs die geglühte *) Substanz mit Hülfe von etwas Oxalsäure in Salpetersäure gelöst, und dann das Mn von Ca und Na nach der Methode von Deville **) getrennt wurde. Wenn die beiden ausgeführten Bestimmungen des Glyceryls nur als eine sehr grobe Annäherung an die Wahrheit angesehen werden müssen, so kann man doch voraussetzen, dafs die gefundenen Zahlen zu niedrige und nicht zu hohe sind; denn bekanntlich ist das Glycerin, wenn wasserhaltig, schon bei 100° ziemlich flüchtig.

Ist die der neuen Verbindung beigelegte Formel die

---

*) Um hierbei Verlust durch die plötzlich eintretende Zersetzung zu vermeiden, befeuchtet man die Substanz am Besten vorher mit etwas Wasser und trocknet dieselbe wieder im Tiegel ein.

**) Fresenius, quantitative Analyse, 5. Aufl., S. 463.

richtige, so würde ihre Bildung auf sehr einfache Weise nach der folgenden Gleichung stattfinden :

$$2\,(C^3H^8O^3) + 2\,NaHO + MnO^2 = C^6H^{10}Na^2MnO^6 + 4\,H^2O.$$

Das Hydratwasser des nach wechselnden Verhältnissen zusammengesetzten Manganperoxydhydrats würde dabei in Freiheit gesetzt. Durch Einwirkung des Wassers auf die Substanz nähme dieselbe dann die Elemente des letzteren auf, und es fände nach derselben, nur umgekehrten Gleichung ein Zerfallen in die Stoffe statt, aus denen sie gebildet wurde.

Das Manganperoxydhydrat scheint hier die Rolle einer Säure zu spielen, welche mit dem Glycerin eine Aethersäure bildet, deren Natriumsalz dann die neue Verbindung darstellt. Von diesem Gesichtspunkte aus könnte man letztere mit dem Namen *Diglycerin-Natrium-Manganit* (glycerinmanganigsaures Natrium) belegen.

Gegen Lösungsmittel und Reagentien verhält sich die neue Verbindung folgendermafsen :

Dieselbe ist unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther; dagegen schon in der Kälte leicht löslich in Glycerin, das mit etwa seinem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, zu einer intensiv blutrothen Flüssigkeit; schwerlöslich in einer alkoholischen Lösung von Glycerin. Das Verhalten der Verbindung zu Wasser wurde bereits besprochen. Ihre Lösung in verdünntem Glycerin ist bei + 15° C. einige Zeit haltbar, doch scheidet sich schon nach 24 Stunden etwas Manganperoxydhydrat aus. Durch Alkohol wird die Substanz wieder daraus gefällt, aber zum grofsen Theil zersetzt. Die Lösung giebt mit *Silbernitrat* und *Kupfersulfat* schwarzbraune Niederschläge, der letztere entsteht erst nach einiger Zeit; mit *Bleinitrat* und *Quecksilberchlorid* braune Niederschläge, von denen der letztere ebenfalls erst nach einiger Zeit entsteht; mit *salpetersaurem Quecksilberoxydul*

sogleich einen hellbraunen Niederschlag. Ob sich auf diesem Wege reine Verbindungen werden erhalten lassen, in denen das Natrium durch ein schweres Metall vertreten ist, dürfte sehr zweifelhaft sein.

In *stark verdünnter Schwefelsäure* löst sich die rothe Substanz in der Kälte mit derselben Farbe, wie in Wasser, dann aber beginnt sofort die Ausscheidung von Manganperoxydhydrat. In der Siedehitze löst sich diefs unter Kohlensäureentwickelung, und es tritt schwacher Acroleïngeruch auf;

in *concentrirter Salpetersäure* schon in der Kälte unter Gasentwickelung zu einer farblosen Flüssigkeit löslich;

in *concentrirter Salzsäure* schwarzbraune Lösung, welche Chlor entwickelt.

In einer sehr concentrirten Lösung von käuflicher glasiger *Phosphorsäure* (kalium- und natriumhaltig) löst sich die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Gasentwickelung zu einer Flüssigkeit, welche genau die Farbe einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat besitzt. Kaliumhydrat fällt daraus einen braunen flockigen Niederschlag; durch Oxalsäure wird dieselbe zuerst kirschroth, dann tritt unter Kohlensäureentwickelung Entfärbung ein; Weingeist bewirkt keine Entfärbung, sondern fällt ein dunkel violettes Oel, das bald zu einer violetten Salzmasse erstarrt. Die Lösung scheint hiernach ein Manganoxydsalz zu enthalten.

Wässerige *schweflige Säure* löst die rothe Substanz unter Gasentwickelung; die Lösung ist farblos. Eine alkoholische Lösung dieser Säure verwandelt die erstere in eine weifse Salzmasse.

In einer kalt gesättigten Lösung von *Oxalsäure* löst sich dieselbe unter starker Kohlensäureentwickelung zu einer gelben, später weinroth werdenden Flüssigkeit, wobei sich ein weifser krystallinischer Niederschlag (wahrscheinlich

MnC^2O^4) abscheidet. Die rothe Lösung wird beim Erhitzen unter erneuerter Kohlensäureentwickelung entfärbt.

In concentrirter *Essigsäure* ist sie ohne Kohlensäureentwickelung löslich zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Diese bleibt beim Kochen unverändert, aber durch Natronlauge von 1,36 spec. Gewicht wird ein schwarzbrauner Niederschlag gefällt, eben so durch Kochen mit viel Wasser.

In einer concentrirten Lösung von *Weinsäure* löst sich die Substanz mit rother Farbe. Die Lösung bleibt durch Uebersättigen mit Natronlauge von 1,36 spec. Gewicht unverändert.

II.

Wenn man Manganperoxydhydrat mit einem Ueberschufs einer Mischung von 1 Molecul Glycerin und 1 Molecul Kaliumhydrat (als höchst concentrirte Lauge) kocht, so löst sich dasselbe mit der gröfsten Leichtigkeit zu einer tief rubinrothen Flüssigkeit, aus der selbst nach dem Vermischen mit dem 15 fachen Volum Alkohol und wochenlangem Stehen in einem luftdicht verschlossenen Kolben sich nichts abscheidet.

Eben so leicht löst sich das Manganperoxydhydrat im Ueberschufs einer Lösung von Calcium- oder Baryumhydrat in Glycerin von 1,25 bis 1,26 spec. Gewicht beim Erhitzen. Beide Lösungen besitzen eine hellrothe Farbe. Aus denselben konnten gleichfalls keine Verbindungen in fester Form erhalten werden.

Diese Verhältnisse führten zu der Vermuthung, dafs vielleicht das Strontiumhydrat mit Manganperoxydhydrat und Glycerin eine unlösliche Verbindung zu bilden vermöchte. Diese Vermuthung wurde auch in so fern bestätigt, als sich Manganperoxydhydrat beim Kochen mit einer Lösung von Strontiumhydrat in Glycerin rasch in eine gelbe Substanz verwandelt, während sich nur sehr wenig löst; aber diese

Substanz besitzt, wie aus dem Folgenden mit ziemlicher Sicherheit hervorgeht, nicht die der Natriumverbindung correspondirende Zusammensetzung.

Zur Darstellung der Strontiumverbindung wurden 12 Grm. frisch umkrystallisirten Strontiumhydrats in etwa 150 Grm. Glycerin von 1,26 spec. Gewicht unter Erwärmen gelöst, dann 3 Grm. Manganperoxydhydrat, welches wie bei der Darstellung der Natriumverbindung präparirt war, eingetragen und die Mischung in einem Becherglase gekocht, bis alles Manganoxyd in die neue Verbindung übergegangen war. Dann wurde das Becherglas schnell abgekühlt und das sich an den Wänden condensirende Wasser wie früher entfernt, worauf der Inhalt desselben in einen gut verschliefsbaren Kolben gebracht, und zuerst mit 90 procentigem, dann mit höchst rectificirtem Alkohol durch Decantiren ausgewaschen wurde. Die Anwendung der alkoholischen Glycerinlösung wäre hier zwecklos gewesen, da das während des Kochens etwa gebildete Strontiumcarbonat nicht von derselben gelöst wird. Zuletzt wurde der Alkohol noch durch Aether verdrängt und die Substanz rasch getrocknet.

Dieselbe stellt im trockenen Zustande ein hellockergelbes, sehr lockeres und leicht verstäubendes Pulver dar, das sich unter dem Mikroscop als aus äufserst kleinen, dem Anscheine nach prismatischen Kryställchen bestehend erweist. Der Geschmack ist stark alkalisch und zugleich widrig metallisch. Durch das Licht scheint die Substanz nicht verändert zu werden; an der Luft nimmt dieselbe nach einiger Zeit eine schöne röthlichbraune Farbe an, indem sie etwas feucht wird.

Beim Erhitzen der bei 110° getrockneten Substanz nimmt ihr Gewicht schon von 130° an ziemlich stetig, wenn auch langsam ab. Nach 12 stündigem Erhitzen auf 170 bis 175° hatte die Substanz 24 pC. an Gewicht verloren, indem allmälige Schwärzung eingetreten war. Beim weiteren Erhitzen

dieser geschwärzten Masse selbst bis auf 250° trat noch keine plötzliche Zersetzung ein, wie bei der Natriumverbindung. Beim raschen Erhitzen unter Luftzutritt zersetzt sich die frisch bereitete Substanz erst etwa bei 220°; es entweichen zuerst Glycerindämpfe und gleich darauf erfolgt Entzündung. Durch Berührung mit einem glühenden Körper tritt diese ebenfalls ein, aber die Substanz verglimmt nur theilweise unter Entwickelung von Dämpfen, die heftig nach Acroleïn riechen.

Von Wasser wird die Verbindung fast momentan in Manganperoxydhydrat, Strontiumhydrat und Glycerin zersetzt. Wurde durch die in Wasser vertheilte Substanz ein Strom von Kohlensäure geleitet, dann anhaltend gekocht und das Gemenge von Manganperoxydhydrat und Strontiumcarbonat abfiltrirt, so befanden sich in dem farblosen Filtrat noch etwas Strontium (in einem Falle 3,5 pC. vom Gewicht des in der Flüssigkeit enthaltenen Glycerins) nebst Spuren von Mangan in Lösung. Das durch Eindampfen einer solchen erhaltene Glycerin destillirte bei 276° zum Theil über.

Es kann also auch in dieser Verbindung die Existenz des Radicals Glyceryl angenommen werden.

Zur näherungsweisen Bestimmung des letzteren wurden 3,3422 Grm. bei 100 bis 110° getrockneter Substanz in angegebener Weise mit Kohlensäure behandelt, die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines nach dem Erkalten dicken Syrups eingedampft und der Rückstand gewogen. Dann wurde das Glycerin verbrannt und das Gewicht der Asche abgezogen. Von dem Rest wurden wie früher 6 pC. für beigemengtes Wasser in Abzug gebracht und so 1,987 Grm. $C^3H^8O^3$ gefunden, welches 26,5 pC. C^3H^5 entspricht. Der Aschenrückstand nebst dem durch Kohlensäure gefällten Gemenge wurden (da es an Substanz fehlte) zur Bestimmung der Metalle (Analyse II) verwandt, indem beide unter Zusatz von Oxalsäure in Salpetersäure

gelöst und Sr und Mn nach Deville's Methode getrennt wurden. Hierbei zeigte es sich, dafs das analysirte Präparat mit 0,3 pC. Calcium verunreinigt war, auf welches bei der Analyse I keine Rücksicht genommen worden war; daher ist die in derselben für Strontium gefundene Zahl zu hoch. Letztere Analyse war in derselben Weise mit zuvor geglühter Substanz ausgeführt.

Nach den gefundenen Zahlen scheint der Verbindung die Formel :

$$C^9H^{18}SrMnO^9 = (C^3H^5)^3SrMnH^3O^9$$

zuzukommen.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
3 (C^3H^5)	123	29,80	—	26,5
Sr	87,5	21,22	22,23	22,04
Mn	55,2	13,36	12,84	13,26
3 H	3	0,73	—	—
9 O	144	34,89	—	—
	412,7	100,00.		

Nach diesen Analysen und der beinahe völligen Löslichkeit der Substanz in verdünntem Glycerin zu urtheilen, war dieselbe nicht wesentlich mit Strontiumcarbonat verunreinigt; doch kann diefs als ein Zufall angesehen werden. Um mit Sicherheit ein kohlensäurefreies Präparat zu erhalten, müfste man die Darstellung in einem Gefäfs vornehmen, welches den Zutritt des von der Flamme aufsteigenden kohlensäurereichen Luftstromes nicht gestattet, zugleich aber die Condensation der entweichenden Wasserdämpfe im Innern desselben völlig verhindert.

Da wegen Mangels an Zeit nur ein Präparat analysirt werden konnte, so mufs es vorläufig noch dahin gestellt bleiben, ob die der vorliegenden Strontiumverbindung beigelegte Formel die richtige ist. Wäre letzteres der Fall, so

würde die Bildung, sowie auch das Zerfallen der Substanz durch Wasser sich durch die Gleichung

$$3(C^3H^8O^3) + SrH^2O^2 + MnO^2 = C^9H^{18}SrMnO^9 + 4H^2O$$

ausdrücken lassen.

Die Verbindung könnte dann, entsprechend der Natriumverbindung, *Triglycerin-Strontium-Manganit* genannt werden.

In ihrem chemischen Verhalten zeigt die Strontiumverbindung die gröfste Aehnlichkeit mit jener. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Glycerin, das mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, sehr leicht zu einer schön gelbrothen Flüssigkeit, welche, wenn die Kohlensäure der Luft abgehalten wird, einige Beständigkeit besitzt. Ihre Lösung in concentrirter Phosphorsäure hat die nämliche Farbe, wie die Lösung der Natriumverbindung in dieser Säure.

Der directe Beweis, dafs die im Vorstehenden beschriebenen Glycerinderivate diejenige Zusammensetzung besitzen, welche ihnen hier zugeschrieben wurde, kann nur durch wiederholte Analysen und namentlich durch Bestimmung ihres Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes geliefert werden. Solche Bestimmungen konnten leider der Verhältnisse halber nicht ausgeführt werden.

Wenn die vorliegende Arbeit aus diesem Grunde eine sehr unvollständige genannt werden mufs, so hoffe ich doch, dafs sie ihren Zweck, die Existenz zweier bisher nicht gekannter Abkömmlinge des Glycerins darzuthun und einen Weg zu ihrer Reindarstellung anzudeuten, erfüllen wird.

Jedenfalls wäre es erwünscht, wenn über zwei so wohl characterisirte und in mehr als einer Hinsicht interessante Körper eine ausführliche Untersuchung angestellt würde.

St. Petersburg, Mai 1870.

Ueber einige mit der Weinsäure und der Aepfelsäure homologe Verbindungen;

von *H. Gal* und *J. Gay-Lussac*)*.

Bis jetzt hat man in den Pflanzen noch keine Säure gefunden, welche sich an die Gruppe der Weinsäure oder die der Aepfelsäure anschliefst. Wir können nicht sagen, ob derartige Säuren in der Natur vorkommen, wohl aber nach den hier zu beschreibenden Versuchen, dafs eine gewisse Zahl solcher Verbindungen künstlich dargestellt werden kann.

Kekulé**) und Perkin und Duppa***) haben vor einigen Jahren gezeigt, dafs man die Aepfelsäure durch die Einwirkung von Kali auf die einfach-gebromte Bernsteinsäure und die Weinsäure durch die Einwirkung von Kali auf die zweifach-gebromte Bernsteinsäure darstellen kann.

Diese beiden Reactionen lassen sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken :

$$C_8H_5BrO_8 + KOHO = C_8H_4O_8, 2HO + KBr;$$
$$C_8H_4Br_2O_8 + 2(KOHO) = C_8H_4O_{10}, 2HO + 2KBr.$$

Die von diesen Chemikern angewendeten Verfahren, um Sauerstoff einzuführen, sind bekanntlich einer allgemeinen Benutzung fähig und ergeben meistens ziemlich gute Resultate; wir haben versucht, sie zu der Darstellung der höheren Homologen der Weinsäure und der Aepfelsäure anzuwenden. Wir haben in dieser Weise auch die derartigen Verbindungen erhalten, welche sich von der Adipinsäure und der Suberinsäure (Korksäure) ableiten; wir bezeichnen

---

*) Compt. rend. LXX, 1175.

**) Ann. chim. phys. [3] LXV [diese Ann. Suppl.-Bd. I].

***) Ann. chim. phys. [3] LX [diese Annal. CXVII].

dieselben in dem Folgenden als *Adipoäpfelsäure*, *Adipoweinsäure*, *Suberoäpfelsäure* und *Suberoweinsäure*.

Adipoweinsäure. — Erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren 1 Aeq. Adipinsäure mit 4 Aeq. Brom auf 170°, welche Temperatur für die Einleitung der Einwirkung nöthig ist, so geht die Entfärbung rasch vor sich; die grofse Menge rasch frei werdenden Gases zersprengt oft die Röhren. Auch ist es von Wichtigkeit, nicht eine allzugrofse Menge Substanz anzuwenden und nicht stärker als bis auf 170° zu erhitzen, weil sonst die Masse verkohlt. War die Operation gut geleitet, so erhält man bei dem Abbrechen der Spitzen der Röhren eine reichliche Entwickelung von Bromwasserstoffgas und als Inhalt der Röhren eine gelbliche pulverige, campherartig riechende Masse. Diese Substanz ist die zweifach-gebromte Adipinsäure; sie ergab 53 pC. Brom, während die Formel $C_{12}H_8Br_2O_8$ 52,63 pC. verlangt.

Diese sehr wenig beständige Verbindung löst sich leicht in Wasser, aber unter Zersetzung; das nach zweimaliger Krystallisation erhaltene Product enthielt nur noch 9,3 pC. Brom. Dieses bromhaltige Derivat ergab nach mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° eine Flüssigkeit, die nach dem Eindampfen farblose und von Brom ganz freie Krystalle lieferte. Diese Krystalle sind Adipoweinsäure, wie die Resultate der Analyse erweisen :

	berechnet	gefunden	
C_{12}	40,4	39,7	40,2
H_{10}	5,6	6,0	5,8
O_{12}	54,0	54,2	53,9.

Die in dieser Weise erhaltene Adipoweinsäure besitzt einen an den der Säure in Früchten erinnernden Geschmack; sie ist ziemlich löslich in Alkohol und in Aether; sie löst sich in heifsem Wasser viel reichlicher als in kaltem; bei dem Erkalten scheidet sie sich immer in sehr regelmäfsig

ausgebildeten Krystallen aus: es sind diefs zwillingsartig verwachsene, dem klinorhombischen Systeme angehörige dünne Tafeln.

Die Adipoweinsäure ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht, welche Eigenschaft sie mit der künstlich dargestellten Weinsäure*) theilt. Wird ihre Lösung zu Kalilösung gegossen, so bildet sich bei dem Umrühren ein dem Weinsteinrahm ähnlicher krystallinischer Niederschlag. Mit Ammoniak bildet sie Salze, welche mit der gröfsten Leichtigkeit krystallisiren.

Adipoäpfelsäure. — Um die einfach-gebromte Adipinsäure zu erhalten, erhitzt man 1 Aeq. Adipinsäure mit 2 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren. Bei 160° tritt eine lebhafte Einwirkung ein; auch darf man, wie im vorhergehenden Falle, nur mit kleinen Quantitäten operiren; nach eingetretener Entfärbung bricht man die ausgezogenen Spitzen der Röhren ab, um das Bromwasserstoffsäuregas ausströmen zu lassen, und kann dann das Product der Reaction herausnehmen.

Dieses ist ein fester, ziemlich dunkelbraun gefärbter, campherartig riechender Körper. Er löst sich leicht in Aether. Er ergab 33,9 pC. Brom, während sich nach der Formel $C_{12}H_9BrO_8$ 35,5 pC. berechnen. Wasser zersetzt ihn mindestens theilweise. Um ihn zu Adipoäpfelsäure umzuwandeln, haben wir ihn mit Alkalien behandelt: bei der Einwirkung von Kali auf diese Verbindung bilden sich Bromkalium und adipoäpfelsaures Kali. Behandelt man das Gemische mit Chlorwasserstoffsäure und dann mit Alkohol, so erhält man nach dem Verdampfen des letzteren einen blafsgelben sauren Rückstand, in welchem sich mit der Zeit eine undeutliche Krystallisation zeigt. Die wässerige Lösung dieses

---

*) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] LXI, 486.

Körpers giebt mit essigsaurem Blei einen weifsen Niederschlag, welcher bei dem Erhitzen der Flüssigkeit schmilzt; bei dem Erkalten erstarrt diese geschmolzene Masse zu einem bräunlichen, ziemlich harten, perlmutterartig aussehenden Körper. Diese Substanz löst sich in geringer Menge in einer heifsen Auflösung von essigsaurem Blei, und scheidet sich aus derselben in Form perlmutterglänzender, fast weifser Schuppen aus.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht der Formel $C_{12}H_8O_{10}Pb_2 + 10 HO$; dieselbe ergab nämlich 51,40 pC. Blei, während diese Formel 51,48 pC. verlangt. Diese Blättchen verlieren bei dem Trocknen bei mäfsig erhöhter Temperatur 4 Aeq. Wasser, wobei sie sich etwas dunkler färben. Für den Rückstand ergab sich die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_{10}Pb_2 + 6 HO$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	16,43	17,06
Wasserstoff	3,65	3,30
Blei	49,30	49,28.

Bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff liefert dieses Salz eine zähe, der ursprünglichen Säure ganz ähnliche Substanz. Diese Säure verbindet sich mit Ammoniak zu einem schlecht krystallisirenden Salz. Das Kalisalz krystallisirt nicht.

Suberoäpfelsäure und *Suberoweinsäure.* — Die Brom-Substitutionsproducte der Suberinsäure lassen sich ganz so wie die der Adipinsäure darstellen : durch Erhitzen von Gemischen der Säure mit Brom nach angemessenen Verhältnissen auf 160°. Wir haben die einfach-gebromte Suberinsäure $C_{16}H_{13}BrO_8$ und die zweifach-gebromte Suberinsäure $C_{16}H_{12}Br_2O_8$ erhalten. Diese Verbindungen sind beständiger als die entsprechenden Derivate der Adipinsäure. Wir haben jede derselben mit Kali behandelt; es bildeten sich Brom-

kalium und eine neue Säure, welche wir mittelst Alkohol abgeschieden haben. Diese Säuren krystallisiren nicht; nach dem Trocknen im leeren Raum ergaben bei der Analyse I. die aus der einfach-gebromten Suberinsäure dargestellte Säure (Suberoäpfelsäure) und II. die aus der zweifach-gebromten Suberinsäure dargestellte Säure (Suberoweinsäure) folgende Resultate:

I.	berechnet	gefunden	II.	berechnet	gefunden
C_{16}	50,5	50,7	C_{16}	46,6	47,0
H_{14}	7,3	7,5	H_{14}	6,8	7,4
O_{10}	42,2	42,8	O_{12}	46,6	45,6.

Man ersieht aus diesen Zahlen, dafs die analysirten Verbindungen allerdings Homologe der Aepfelsäure und der Weinsäure sind.

Diese Säuren verbinden sich leicht mit den Basen, aber die hierbei entstehenden Salze krystallisiren ziemlich schlecht.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dafs die hier beschriebenen Verbindungen neben die Aepfelsäure und die Weinsäure zu stellen sind, und man kann selbst für jede von den Säuren der Oxalsäurereihe eine entsprechende in der Aepfelsäure- und in der Weinsäurereihe voraussehen, so dafs sich die folgenden Zusammenstellungen entwerfen lassen:

Oxalsäurereihe:

Oxalsäure	$C_4H_2O_8$
Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$
Pyroweinsäure	$C_{10}H_8O_8$
Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_8$
Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_8$
Suberinsäure	$C_{16}H_{14}O_8$
Fettsäure	$C_{20}H_{18}O_8$.

Aepfelsäurereihe:

Oxaloäpfelsäure (unbekannt)	$C_4H_2O_{10}$
Succinoäpfelsäure (Aepfelsäure)	$C_8H_6O_{10}$

Pyrotartroäpfelsäure (unbek.) $C_{10}H_8O_{10}$
Adipoäpfelsäure . . . . $C_{12}H_{10}H_{10}$
Pimeloäpfelsäure (unbek.) $C_{14}H_{12}O_{10}$
Suberoäpfelsäure . . . . $C_{16}H_{14}O_{10}$
Sebacoäpfelsäure (unbek.) $C_{20}H_{18}H_{10}$.

Weinsäurereihe :

Oxaloweinsäure (unbekannt) $C_4H_2O_{12}$
Succinoweinsäure (Weinsäure) $C_8H_6O_{12}$
Pyrotartroweinsäure (unbek.) $C_{10}H_8O_{12}$
Adipoweinsäure . . . . $C_{12}H_{10}O_{12}$
Pimeloweinsäure (unbek.) $C_{14}H_{12}O_{12}$
Suberoweinsäure . . . . $C_{16}H_{14}O_{12}$
Sebacoweinsäure (unbek.) $C_{20}H_{18}O_{12}$.

Ueber Brompikrin;

von *Th. Bolas* und *C. E. Groves* *).

Als das beste Verfahren zur Darstellung des Brompikrins wurde befunden, 4 Th. Aetzkalk mit 50 Th. Wasser zu löschen, das Gemische in einen Glaskolben zu bringen und nach dem Erkalten 6 Th. Brom allmälig und unter stetem Umschütteln und sorgsamer Vermeidung einer Temperaturerhöhung zuzusetzen, dann 1 Th. Pikrinsäure zuzufügen, das Gemische in ein Metallgefäfs zu bringen und rasch zu destilliren. Alles Brompikrin war in dem ersten Viertheil des Destillates enthalten, und wurde nach der Abscheidung vom Wasser mittelst Chlorcalcium entwässert. So wurden von

*) Im Auszug aus dem Journ. of the Chem. Soc., new series, VIII, 153.

dem angewendeten Gewichte Brom 46,5 bis 49,5 pC. Brompikrin erhalten; 50,8 pC. ist die nach der Gleichung

$$2C_6H_3(NO_2)_3O + 44Br + 19\overset{''}{Ca}H_2O_2 = 6CBr_3NO_2 + 6\overset{''}{Ca}CO_3 + 13\overset{''}{Ca}Br_2 + 22H_2O$$

theoretisch mögliche Menge. Um einen Verlust an Brom zu vermeiden und in Einer Operation ein reines Product zu erhalten, wurde die Anwendung von etwas mehr Pikrinsäure und einer beträchtlich gröfseren Menge Kalk nöthig befunden, als der vorstehenden Gleichung entspricht.

Das Brompikrin ergab 80,25 pC. Br; nach der Formel CBr_3NO_2 berechnen sich 80,54. Die reine Substanz erstarrt, wenn stark abgekühlt, zu einer Masse prismatischer Krystalle, welche bei 10,25° C. schmelzen. War das zu der Darstellung angewendete Brom nicht frei von Chlor, so hat das Product, wohl wegen der Anwesenheit von Chlorpikrin, einen niedrigeren Schmelzpunkt. Das Brompikrin wird, wie Stenhouse angegeben hat, rasch zersetzt, wenn es unter gewöhnlichem Druck bis zu seinem Siedepunkt erhitzt wird, aber im leeren Raum läfst es sich unverändert überdestilliren. Es hat das spec. Gewicht 2,811 bei 12,5° C.; es hat ein starkes Dispersionsvermögen. Durch kalte Schwefelsäure wird es nicht zersetzt. Es mischt sich nach allen Verhältnissen mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffsuperchlorid, Chloroform, leichtem amerikanischem Erdöl, Aether und Alkohol; aus der Lösung in letzterer Flüssigkeit wird es durch Wasser ausgeschieden. Es löst Jod in geringer Menge zu einer violetten Flüssigkeit; es löst auch Indigo in geringer Menge; Naphtalin ist darin, namentlich in der Wärme, ungemein löslich.

Bei der Einwirkung solcher Agentien, welche für die Einführung von Brom besonders wirksam sind, auf Brompikrin bildet sich der Bromkohlenstoff CBr_4; über diese

Verbindung, welche wie es scheint auch aus Schwefelkohlenstoff und aus Bromoform erhalten werden kann, soll bald Weiteres mitgetheilt werden.

Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung des Salpetersäure-Anhydrids;

von *Odet* und *Vignon* *).

Das von H. Sainte-Claire Deville**) durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf salpetersaures Silber dargestellte Salpetersäure-Anhydrid läfst sich nach Odet und Vignon bei Beachtung der von Deville angegebenen Vorsichtsmafsregeln (Anwendung von ganz reinem salpetersaurem Silber, Vermeidung von Pfropfen, Beseitigung jeglicher Feuchtigkeit) in kürzerer Zeit durch Einwirkung von Azotylchlorür auf salpetersaures Silber erhalten. Das Azotylchlorür $N\Theta_2Cl$ wird dargestellt, indem man Phosphoroxychlorid auf salpetersaures Blei oder besser auf salpetersaures Silber einwirken läfst; es ist eine schwach gelblich gefärbte, bei $+ 5^0$ siedende, bei $- 31^0$ nicht erstarrende Flüssigkeit, welche in Berührung mit Wasser sich zu Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Die Dämpfe dieser Verbindung wurden zu gut getrocknetem salpetersaurem Silber in einer auf 60 bis 70^0 erhaltenen Röhre geleitet; die Einwirkungsproducte traten in eine an die erstere angeschmolzene Röhre, welche von einer Kältemischung umgeben war,

---

*) Im Auszug aus Compt. rend. LXIX, 1142.

**) Diese Annalen LXXIV, 96.

und farblose, prismatische und nadelförmige Krystalle wurden erhalten, welche die von Deville angegebenen Eigenschaften zeigten (Flüchtigkeit in einem Strome von Kohlensäure; Zersetzung zu Sauerstoff und Untersalpetersäure bei Einwirkung der Luft und der Wärme). Ohne vorgängige Darstellung des Azotylchlorürs läfst sich das Salpetersäure-Anhydrid in der Art erhalten, dafs man von zwei an einander geschmolzenen U-Röhren jede mit 140 bis 150 Grm. salpetersaurem Silber beschickt, beide auf 60° erwärmt, und in die eine tropfenweise Phosphoroxychlorid treten läfst, so dafs die Dämpfe des sich bildenden Azotylchlorürs auf das salpetersaure Silber in der zweiten Röhre einwirken, an welche eine Verdichtungsröhre mit Erweiterung angeschmolzen ist, welche bei — 25° erhalten wird und die flüssigen Reactionsproducte zurückhält.

Ausgegeben am 20. August 1870.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLV. Bandes drittes Heft.

Ueber das Euxanthon und die Euxanthinsäure;

von *Adolf Baeyer*.

Das Erhitzen mit Zinkstaub bietet in vielen Fällen ein Mittel dar, den Sauerstoff aus aromatischen Verbindungen zu entfernen und durch Wasserstoff zu ersetzen. Der so erhaltene sauerstofffreie Körper erlaubt dann einen Schlufs auf die Natur der ursprünglichen Verbindung zu ziehen, wie ich es beim Indigo und wie Graebe und Liebermann es beim Alizarin gezeigt haben. Bei dem folgenden Beispiel wird man sehen, dafs diese Reaction auch in solchen Fällen ein zuverlässiger Wegweiser ist, wo es aus irgend einem Grunde nicht gelingt, das reducirte Product näher zu untersuchen.

Die Natur des besonders von Stenhouse und Erdmann untersuchten Euxanthons war bisher vollständig in Dunkel gehüllt. Man wufste nur, dafs es bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure Styphninsäure liefert und daher zu den aromatischen Substanzen zu zählen ist. Diefs ging so weit, dafs nicht einmal die empirische Formel mit Sicherheit feststand.

Stenhouse und Erdmann hatten nämlich zuerst die Formel $C_{13}H_4O_4$ (alt) oder $C_{13}H_8O_4$ (neu) aufgestellt, Ger-

hardt veränderte sie in $C_{20}H_{12}O_6$ (neu) und war wegen der Flüchtigkeit des Euxanthons noch mehr geneigt, ihm die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$ beizulegen und es als isomer mit der Oxynaphtalinsäure zu betrachten.

Wenn diese letztere Ansicht richtig wäre, so müfste das Euxanthon beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalin oder einen isomeren Kohlenwasserstoff liefern, da **Graebe** gefunden hat, dafs die Chinone und die Oxychinone mit grofser Leichtigkeit den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff regeneriren. Euxanthon giebt aber bei dieser Reaction *) keine Spur von Naphtalin, sondern eine geringe Menge eines festen Körpers, der nach Diphenyl riecht. Hiernach kann das Euxanthon also kein Naphtalinabkömmling sein, sondern mufs Benzol in einer anderen Form enthalten. Welcher Art diese Form ist, konnte leider aus diesem Versuche nicht abgeleitet werden, weil die Menge des Destillationsproductes zu gering war; indessen machte die feste Beschaffenheit desselben es wahrscheinlich, dafs keine offenen Seitenketten wie im Cumol oder Cymol darin enthalten sind, weil sonst flüssige Kohlenwasserstoffe hätten gebildet werden müssen.

Zur Bestimmung der empirischen Formel des Euxanthons liegen nur die Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsproducte vor. Da man bei diesen aber nicht sicher wissen kann, ob man es mit einer reinen Substanz oder mit einem Gemenge zu thun hat, so bemühte ich mich, eine Reaction aufzufinden, welche weniger zweideutige Resultate liefert.

Das Euxanthon wurde aus dem gereinigten Purree, dem Jaune indien, dargestellt. Zur Bereitung der Euxanthinsäure digerirt man am Zweckmäfsigsten das Jaune indien mit verdünnter Salzsäure, wascht das Ungelöste, welches aus Euxan-

---

*) Vgl. Graebe und Liebermann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1868, 104.

thinsäure besteht, mit etwas Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol um, indem man wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in Alkohol die Mutterlauge immer wieder zum Auflösen neuer Portionen verwendet. Zur Darstellung von Euxanthon braucht man nur die Euxanthinsäure mit concentrirter Schwefelsäure zu übergiefsen; im ersten Moment löst sich Alles darin mit brauner Farbe auf, bald erstarrt aber die Masse zu einem gelben Brei von Euxanthon, indem eine zuckerartige Substanz abgespalten wird. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird das Euxanthon fast ganz rein erhalten; um es vollständig zu reinigen, braucht man es nur noch vorsichtig in einem Kölbchen zu sublimiren, wobei indessen ziemlich viel durch Verkohlung verloren geht.

Da das Euxanthon seinen äufseren Eigenschaften nach ein Chinon zu sein scheint, wurde zunächst versucht, es zu reduciren.

Beim Erwärmen mit Natriumamalgam und wenig Wasser wird die gelbe Lösung des Euxanthons entfärbt und es scheiden sich auf Zusatz einer Säure farblose Flocken ab, die sich aber sehr schnell blauviolett färben. Aus diesem Grunde wurde diese Reaction nicht weiter verfolgt und eben so nicht die Oxydation des Euxanthons, weil beim Behandeln desselben mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine vollständige Zerstörung eintrat.

Schmilzt man Euxanthon mit Kalihydrat, so färbt sich die Masse roth und schäumt ein wenig. Setzt man das Erhitzen so lange fort, bis ein ruhiger Flufs eingetreten ist, so extrahirt Aether aus der in Wasser gelösten Schmelze eine beträchtliche Menge einer gelben Substanz, die in heifsem Wasser viel leichter löslich ist als Euxanthon. Nach dem Erkalten dieser Lösung scheiden sich grofse warzenförmige Aggregate von gelber Farbe ab, die Mutterlauge giebt beim Eindampfen eine weitere Quantität derselben

Substanz in Form von gelben Nadeln, und zuletzt bleibt eine leicht lösliche braune Masse zurück, die zum grofsen Theil aus Hydrochinon besteht.

Die Warzen gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2285 Grm. Substanz gaben 0,0887 H_2O und 0,5275 CO_2.

Man sieht aus diesen Zahlen, dafs die neue Substanz durch Wasseraddition aus dem Euxanthon entstanden ist. Die Analyse beweist, dafs das Euxanthon nicht die Formel $C_{20}H_{12}O_6$ besitzen kann, sie läfst aber die Wahl zwischen den Formeln $C_{10}H_6O_3 + H_2O$ und $C_{13}H_8O_4 + H_2O$, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht :

	gefunden	berechnet für $C_{10}H_8O_4$	berechnet für $C_{13}H_{10}O_5$	berechnet für $C_{20}H_{14}O_7$
C	62,96	62,4	63,4	65,5
H	4,31	4,16	4,07	3,8
O	—	—	—	—.

Am Genauesten stimmt damit die Formel $C_{13}H_{10}O_5$ überein, und es wird sich nachher auch zeigen, dafs sie wirklich die Zusammensetzung der neuen Substanz, die ich Euxanthonsäure nennen will, ausdrückt.

Die Euxanthonsäure sieht dem Euxanthon sehr ähnlich, kann aber durch folgende Merkmale von diesem unterschieden werden. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als das Euxanthon, und krystallisirt daraus beim Abkühlen einer heifsen Lösung in Warzen, beim Eindampfen in langen gelben Nadeln von der Farbe des Euxanthons. Sie besitzt schwach saure Eigenschaften und löst sich mit gelber Farbe in Kalilauge auf, die aber in Berührung mit der Luft durch Oxydation schnell dunkler wird, während sich die Lösung des Euxanthons unverändert erhält. Ueberhaupt oxydirt sich die Euxanthonsäure viel leichter wie das Euxanthon. Mit Eisenchlorid giebt sie eine rothe Färbung, während das Euxanthon sich damit grün färbt. Basisch-essigsaures Blei giebt mit

der wässerigen Lösung einen röthlichgelben Niederschlag, der 65,1 pC. Blei enthielt, ungefähr der Zusammensetzung : $C_{13}H_6Pb_2O_5$ entsprechend, welche 63,1 pC. Blei erfordert. Danach enthält die Euxanthonsäure also 4 mal die Gruppe OH und kann durch folgende Formel dargestellt werden : $C_{13}H_6O(OH)_4$. Beim Erhitzen schmilzt die Euxanthonsäure, entwickelt Wasserdämpfe und geht in reines Euxanthon über.

Dieselbe Umwandlung erleidet die Euxanthonsäure, wenn man die wässerige Lösung unter Zusatz von etwas Ammoniak kocht. Die Flüssigkeit erstarrt dabei zu einem Brei von sehr feinen voluminösen Nadeln von ganz reinem Euxanthon. Da die Analyse dieser Substanz ganz genau mit der Zusammensetzung von sublimirtem Euxanthon, welches mit grofser Sorgfalt dargestellt und analysirt worden war, übereinstimmt, und da aufserdem mehrere frühere Analysen von Erdmann dieselben Zahlen ergeben haben, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs die zuerst von Stenhouse und Erdmann aufgestellte Formel $C_{13}H_8O_4$ die richtige ist, und dafs der sonst in der Berichtigung der Formeln so glückliche Gerhardt sich bei dieser Substanz geirrt hat.

Man wird sich durch die folgende Zusammenstellung hiervon überzeugen :

I. 0,2222 Grm. Substanz, erhalten durch Kochen von Euxanthonsäure mit Ammoniak, gaben 0,5573 CO_2 und 0,0727 H_2O.

II. 0,2157 Grm. von sublimirtem Euxanthon gaben 0,5420 CO_2 und 0,0710 H_2O.

III. Erdmann, durch Behandlung von Euxanthinsäure mit Alkohol und Salzsäure.

IV. Erdmann, durch Behandlung von Euxanthinsäure mit concentrirter Schwefelsäure.

	berechnet		berechnet
10 C	68,96	13 C	68,42
6 H	3,45	8 H	3,51
3 O	—	4 O	—

	I.	II.	III.	IV.
C	68,40	68,52	68,54	68,51
H	3,63	3,66	3,58	3,68
O	—	—	—	—.

Die anderen, mit dem Euxanthon angestellten Analysen haben, mit Ausnahme einer einzigen von Erdmann und einer von Laurent ausgeführten, weniger Kohlenstoff ergeben, als der Formel $C_{13}H_8O_4$ entspricht. So erhielt ich bei der Analyse eines Euxanthons, das durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellt war, folgende Zahlen :

I. 0,2458 Grm. Substanz gaben 0,6085 CO_2 und 0,0830 H_2O.
II. 0,2481 Grm. Substanz gaben 0,6190 CO_2 und 0,0820 H_2O.
III. IV. } Stenhouse.
V. VI. } Erdmann, durch Sublimation erhalten.
VII. Laurent.
VIII. Erdmann, spätere Analyse eines in Gerhardt's Gegenwart durch Sublimation erhaltenen Präparates.

	berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
13 C	68,42	67,5	68,04	67,95	68,20	68,01	68,23	68,73	68,9
8 H	3,51	3,75	3,67	3,59	3,73	3,60	3,57	3,47	3,4
4 O	—	—	—	—	—	—	—	—	—.

Man sieht aus den ersten sechs Analysen, dafs dem Euxanthon leicht geringe Verunreinigungen anhaften, welche den Gehalt an Kohlenstoff herabdrücken. Bei der Analyse VIII. ist es nicht unmöglich, dafs dem sublimirten Euxanthon etwas von den kohlenstoffreicheren Zersetzungsproducten angehaftet hat, die immer bei der Sublimation entstehen.

Die Zusammensetzung der Substitutionsproducte stimmt ebenfalls mit der Formel $C_{13}H_8O_4$ sehr gut überein.

Der von Gerhardt als Trichloreuxanthon betrachtete Körper ist Bichloreuxanthon.

Die Formel $C_{13}H_6Cl_2O_4$ verlangt :

	berechnet	Erdmann
C	52,52	52,28
H	2,02	2,14
Cl	23,90	23,30
O	—	—.

So wird es auch erklärlich, dafs dieser Körper durch Zersetzung der Bichloreuxanthinsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht. Gerhardt mufste die ihm selber sonderbare Annahme machen, dafs aus der Bichloreuxanthinsäure Trichloreuxanthon entstände.

Die Porphyrin- und Oxyporphyrinsäure Erdmann's ist Trinitroeuxanthon. Die Formel $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$ verlangt :

	berechnet	Porphyrinsäure			Oxyporphyrinsäure		
C	42,97	43,81	43,56	43,51	42,95	42,55	42,77
H	1,38	1,44	1,44	1,49	1,34	1,44	1,34
N	11,57	11,65	11,98	—	11,80	—	12,10
O	—	—	—	—	—	—	—.

Man sieht aus diesen Zahlen, dafs die Porphyrinsäure ein noch mit der Binitroverbindung verunreinigtes, die Oxyporphyrinsäure dagegen ein ganz reines Trinitroeuxanthon ist. Das Ammoniaksalz der Porphyrinsäure hat die Zusammensetzung : $C_{13}(NO_2)_3H_4(NH_4)O_4$; die Formel verlangt :

	berechnet	Erdmann	
C	41,05	40,79	40,73
H	2,10	2,37	2,45
N	14,74	15,30	15,60.

Das Euxanthon läfst sich möglicherweise vom Benzophenon ableiten und als ein Chinon des Oxybenzophenons ansehen :

$HO\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}C_6H_2{=}O_2$	$C_6H_5\text{-}CO\text{-}C_6H_5$
Euxanthon	Benzophenon.

Die Bildung der Euxanthonsäure endlich scheint der der Isatinsäure vollständig analog zu sein.

Euxanthinsäure.

Die Formel der Euxanthinsäure hat schon verschiedene Schicksale erlebt; Stenhouse drückte ihre Zusammensetzung durch $C_{20}H_9O_{11}$ (alt), Erdmann durch $C_{40}H_{16}O_{21}$ (alt) aus, Gerhardt gab die Formel $C_{42}H_{18}O_{22}$ (alt), welche Laurent und Erdmann selbst adoptirten. Die letztere Formel stützt sich besonders auf die Beobachtung von Laurent, dafs Euxanthinsäure beim Erhitzen glatt in Euxanthon, Kohlensäure und Wasser zerfallen sollte :

$$\underset{\text{Euxanthinsäure}}{C_{42}H_{18}O_{22}} = \underset{\text{Euxanthon.}}{C_{40}H_{12}O_{12}} + 2\,CO_2 + 6\,HO \text{ (alt)}$$

Diese Beobachtung ist aber ein Irrthum, die Euxanthinsäure verkohlt beim Erhitzen zum grofsen Theil; ferner hat schon Erdmann beobachtet, dafs die Säure beim Behandeln mit Schwefelsäure eine eigenthümliche schmierige Substanz liefert, die er Hamathionsäure genannt hat, und W. Schmid fand, dafs diese Substanz Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirt. Ich habe mich endlich auch überzeugt, dafs in der Euxanthinsäure eine zuckerartige Substanz enthalten ist. Kocht man z. B. Euxanthinsäure mit Salzsäure, so erhält man einen Körper, der Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirt. Genauer untersucht habe ich aber diesen Zucker nicht.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Euxanthinsäure mit der Formel $C_{13}H_8O_4$ des Euxanthons, so ergiebt sich als einfachster Zusammenhang beider Substanzen folgender :

$$\underset{\text{Euxanthinsäure}}{C_{19}H_{16}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Euxanthon.}}{C_{13}H_8O_4} + C_6H_{10}O_7$$

Was die Substanz $C_6H_{10}O_7$ ist, mufs noch dahin gestellt bleiben; man kann nur vermuthen, dafs sie eine Art von Zuckersäure ist, die in der Mitte zwischen Isodiglycoläthylensäure und der Zuckersäure steht :

$C_6H_{10}O_6$ Isodiglycoläthylensäure
$C_6H_{10}O_7$
$C_6H_{10}O_8$ Zuckersäure.

Diese Annahme erklärt die Fähigkeit der Substanz, Kupferoxyd zu reduciren, und aufserdem die Bildung von Kohlensäure beim Erhitzen der Euxanthinsäure. Danach wäre also die Euxanthinsäure das Glycosid einer Zuckersäure mit Euxanthon.

Die Analysen der Euxanthinsäure können nicht entscheiden, ob die Gerhardt'sche oder die neue Formel richtig ist, weil beide eine nahezu gleiche procentische Zusammensetzung erfordern. Dasselbe ist auch bei den untersuchten Salzen der Fall, die sich aufserdem, mit Ausnahme des Kali- und Ammoniaksalzes, nicht zu einer Moleculargewichtsbestimmung eignen. Die Substitutionsproducte scheinen dagegen leicht rein erhalten werden zu können, und es stimmen auch die Analysen der Brom- und der Nitroverbindung ausgezeichnet mit der vorgeschlagenen Formel überein.

Euxanthinsäure :

	Gerhardt's Formel		gefunden		
	$C_{21}H_{18}O_{11}$	$C_{19}H_{16}O_{10}$	Erdmann		Laurent
C	56,56	56,43	56,27	56,43	56,37
H	4,04	3,96	3,99	4,06	4,07.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure verliert nach Erdmann beim Erhitzen auf 130° 4,35 pC. Wasser; die Formel $C_{21}H_{18}O_{11} + H_2O$ verlangt 3,87 pC., $C_{19}H_{16}O_{10} + H_2O$ 4,26 pC.

Euxanthinsaures Ammoniak besitzt nach Erdmann eine Zusammensetzung, die eben so gut für $C_{19}H_{15}(NH_4)O_{10} + H_2O$, wie für $C_{21}H_{17}(NH_4)O_{11} + H_2O$ spricht.

Euxanthinsaures Kali enthält etwas zu wenig Kali und etwas zu viel Kohlenstoff für $C_{19}H_{15}KO_{10} + H_2O$.

Bichloreuxanthinsäure verlangt nach der Formel $C_{19}H_{14}Cl_2O_{10}$ 48,2 C, 3.0 H und 15,0 Cl, während Erdmann 48,6 C, 3,1 H und 14,4 Cl gefunden hat.

Bibromeuxanthinsäure :

	Gerhardt's Formel $C_{21}H_{16}Br_2O_{11}$	$C_{19}H_{14}Br_2O_{10}$	Erdmann gefunden
C	41,72	40,57	40,56
H	2,65	2,44	2,65
Br	26,49	28,4	28,36.

Nitroeuxanthinsäure :

	Gerhardt's Formel $C_{21}H_{17}(NO_2)O_{11}$	$C_{19}H_{15}(NO_2)O_{10}$	Erdmann gefunden :
C	51,32	50,78	50,75
H	3,46	3,34	3,36
N	2,85	3,12	3,23.

Nach diesen Thatsachen kann es wohl als bewiesen angenommen werden, dafs dem Euxanthon die Formel $C_{13}H_8O_4$ und der Euxanthinsäure die Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$ zukommt.

Ueber die Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Jodphosphonium;

von *Demselben.*

Die Addition von Wasserstoff zu Benzol ist zuerst von Kolbe*) im Jahre 1861 bei der Behandlung von Benzoësäure mit Natriumamalgam beobachtet worden. Herrmann**) und Otto***) studirten dann 1864 die Hydrobenzoësäure genauer. 1866 entdeckte Born†) bei der Behandlung der Phtalsäure mit Natriumamalgam die Hydrophtalsäure, welche von Graebe††) ausführlicher untersucht wurde. Der Letz-

*) Diese Annalen CXVIII, 122.

**) Daselbst CXXXII, 75.

***) Daselbst CXXXIV, 317.

†) Zeitschrift für Chemie, N. F. II, 199.

††) Graebe und Born, diese Annalen CXLII, 330.

tere*) gab auch eine Theorie dieser Reductionsproducte, welche er, gestützt auf seine frühere Untersuchung über die Chinasäure, auf die übrigen Additionsproducte des Benzols ausdehnte. Mohs**) beobachtete ferner 1867 die Addition von Wasserstoff zur Terephtalsäure, und ich selbst habe seitdem die in meinem Laboratorium gemachten Erfahrungen bei dem Studium der Mellithsäure verwerthet. Hierbei stellte es sich heraus, dafs das mit Carboxylen beladene Benzol höchstens 6 Atome Wasserstoff aufnimmt und dabei in Verbindungen übergeht, die mit Leichtigkeit wieder in Benzolderivate verwandelt werden können.

Andererseits hat Berthelot***) 1867 bis 1868 gezeigt, dafs die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch rauchende Jodwasserstoffsäure nicht nur eben so weit reducirt werden, wie die Säuren durch Natriumamalgam, sondern dafs sie auch durch weitere Aufnahme von Wasserstoff zuletzt in Glieder der Grubengasreihe übergeführt werden können. Um diese Angabe, die mir wegen des Verhaltens der aromatischen Säuren auffallend erschien, zu prüfen, wiederholte ich die Berthelot'schen Versuche unter etwas veränderten Bedingungen, von denen ich glaubte, dafs sie für die Reduction noch günstiger sein würden.

Bei den Berthelot'schen Versuchen wird nämlich eine beträchtliche Menge von Jod frei, welches ohne Zweifel der Reduction hinderlich ist, und aufserdem ist Wasser zugegen, dessen Quantität während der Reduction zunimmt, und von dem man nach Berthelot's eigenen Versuchen weifs, dafs es die Wirkung der Jodwasserstoffsäure bei gröfserer Verdünnung ganz aufhebt. Nun hat zwar Berthelot diese

---

*) Diese Annalen a. a. O. und daselbst CXLVI, 66.

**) Zeitschrift für Chemie, N. F., III, 68.

***) Bull. soc. chim. [2] VII, 53, ausführlicher [2] IX, 8 u. f.

nachtheiligen Umstände durch Anwendung eines grofsen Ueberschusses höchst concentrirter Säure unschädlich zu machen gesucht; indessen glaubte ich doch noch bessere Resultate erzielen zu können, wenn es gelänge, sowohl das Jod als auch das Wasser ganz von der Reaction auszuschliefsen. Diefs ist in der That möglich, wenn man sich des trockenen Jodphosphoniums bedient, weil die geringste Menge von Jod, die durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure entsteht, nach Hofmann's Versuchen durch den Phosphorwasserstoff unter Bildung von Jodphosphor sofort wieder in Jodphosphonium verwandelt wird. Wenn die Jodwasserstoffsäure des auf diese Weise neugebildeten Jodphosphoniums wieder zersetzt wird, so wiederholt sich dasselbe Spiel, bis endlich die ganze Menge von Jodphosphonium in Jodphosphor und Wasserstoff nach folgender Gleichung verwandelt ist :

$$4PH_4J - 4H = PJ + 3PH_4J.$$

Obgleich das Jodphosphonium sich bei der Reduction ganz so verhält, so sah ich mich doch in Bezug auf die Stärke seines Reductionsvermögens getäuscht; das Benzol blieb selbst bei sehr hohen Temperaturen unangegriffen und die Homologen desselben wurden nicht so weit reducirt, wie es bei den Berthelot'schen Versuchen der Fall war. Der Grund dieses Verhaltens ist wohl darin zu suchen, dafs die Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphorwasserstoff viel beständiger ist, und ohne Zersetzung Temperaturen erträgt, bei denen die freie Säure vollständig zerlegt wird. Trotzdem ist das Jodphosphonium ein werthvolles Reagens, weil es bei den Kohlenwasserstoffen die Reduction gerade so weit führt, wie das Natriumamalgam bei den Säuren, und weil es damit den Beweis liefert, dafs die Addition von Wasserstoff zu den Homologen des Benzols einer Regel ge-

horcht, die von der Constitution derselben abhängt und zugleich für die Reduction der Säuren mafsgebend ist.

Das Jodphosphonium ist bisher immer nur in kleinen Mengen, meist als unwillkommenes Nebenproduct bei der Darstellung von trockener Jodwasserstoffsäure erhalten worden. Nach der folgenden Vorschrift kann man es aber in jeder Quantität eben so leicht wie Fünffach-Chlorphosphor darstellen. Man bringt in eine nicht zu kleine tubulirte Retorte trockenen Schwefelkohlenstoff, löst darin 100 Grm. Phosphor auf und bringt unter Abkühlung 175 Grm. Jod in kleinen Portionen ein. Darauf wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der letzte Rest desselben durch einen Strom trockener Kohlensäure entfernt, indem die Retorte gelinde erwärmt ist. Nach dem Erkalten wird an Stelle des Kühlers ein langes, weites, dünnwandiges Glasrohr an die Retorte angefügt und das Ende des Rohres mit einem Gasleitungsrohr in Verbindung gebracht, das in eine mit etwas Wasser gefüllte Flasche taucht, ohne die Oberfläche des Wassers zu berühren. Darauf giefst man durch ein Trichterrohr, das am Ende ausgezogen ist, 50 Grm. Wasser in kleinen Portionen zu dem Jodphosphor. Beim jedesmaligen Zufügen desselben findet eine lebhafte Reaction statt, es verdichtet sich Jodphosphonium im Innern der Retorte und in dem weiten Glasrohr, und es entweicht eine geringe Menge von Jodwasserstoffsäure, die von dem vorgelegten Wasser aufgenommen wird. Nachdem alles Wasser eingetragen ist, erwärmt man die Retorte Anfangs gelinde, später bis zum schwachen Glühen und treibt alles Jodphosphonium in das Glasrohr. Nach dem Erkalten zerschlägt man das Glasrohr und erhält so das Jodphosphonium in dicken salmiakähnlichen Krusten, deren Menge bei den angewandten Verhältnissen ungefähr 120 Grm. beträgt.

Die vorgeschriebenen Quantitäten haben sich bei vielen

Darstellungen als zweckmäfsig bewährt; sie entsprechen nicht genau aber ungefähr der Gleichung :

$$P_2J + 2H_2O = PH_4J + PO_2.$$

Zum Erhitzen des Jodphosphoniums mit Kohlenwasserstoffen mufs man dickwandige, nicht zu weite Röhren auswählen, weil der Druck in denselben oft sehr beträchtlich ist. Man bringt zuerst die abgewogene Menge Jodphosphonium hinein, giefst den Kohlenwasserstoff darauf und füllt vor dem Zuschmelzen das Rohr mit Kohlensäure, weil sonst beim Erhitzen durch Entzündung des Phosphorwasserstoffs Explosion eintreten kann. Wenn der Kohlenwasserstoff reducirt worden ist, findet man das Jodphosphonium in lange rothe Nadeln verwandelt, die sich mit Wasser langsam unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und Abscheidung von rothem Phosphor zersetzen, also wahrscheinlich die Zusammensetzung PJ besitzen.

Diese Zersetzung findet bisweilen auch statt, wenn keine Reduction eingetreten ist. Es ist dann das Jodphosphonium offenbar zersetzt worden nach der Gleichung :

$$PH_4J = PJ + H_4.$$

Obgleich diefs Zerfallen, welches wohl auf der Dissociation des Jodwasserstoffs beruht, besonders bei sehr hohen Temperaturen eintritt, so scheint es doch von kleinen Nebenumständen bedingt zu sein, da es unter ganz gleichen Verhältnissen oft auch ausbleibt. Die Gefahr des Zerspringens der Röhren wird sehr verkleinert, wenn man einen Ueberschufs von Kohlenwasserstoff anwendet, wahrscheinlich weil dann nur eine geringe Menge von freiem Wasserstoff gebildet wird. In den Fällen, wo die Reduction eine beträchtliche Menge des Jodphosphoniums erfordert, thut man daher am Besten, die Operation mehrmals zu wiederholen.

Benzol. — Ganz reines krystallisirtes Benzol wurde mehrmals mit Jodphosphonium, zuletzt auf eine Temperatur von 350° erhitzt. Obgleich das Jodphosphonium sich dabei zum grofsen Theil zersetzte, blieb der Kohlenwasserstoff unverändert; der Siedepunkt blieb genau derselbe und eine Analyse, die allerdings mit einem Fehler behaftet ist, da 101 pC. erhalten wurden, gab 91,9 pC. C und 9,2 H, während Benzol 92,3 pC. C und 7,7 pC. H erfordert. Wenn hiernach vielleicht auch eine ganz geringe Menge von Wasserstoff sich addirt hat, so ist es doch jedenfalls weniger, als 2 Atomen entsprechen würde, da die Formel C_6H_8 90 pC. C und 10 pC. H erfordert. Als ich später Benzol nach Berthelot's Vorschrift mit 80 Theilen rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzte, fand ich, dafs dasselbe, genau wie er angiebt, mit Leichtigkeit reducirt und in einen Kohlenwasserstoff verwandelt wird, der ungefähr bei 70° siedet. Das Benzol wird von Jodphosphonium bei dieser Temperatur gar nicht angegriffen.

Toluol. — 4 Theile Toluol mit 6 Theilen Jodphosphonium einige Tage auf 240° erhitzt gaben einen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 105 bis 107°.

0,2145 Grm. dieses durch längeres Erhitzen mit Natrium gereinigten Kohlenwasserstoffs gaben bei der Analyse 0,7120 CO_2 und 0,1977 H_2O.

Die Formel C_7H_{10} verlangt :

	berechnet	gefunden
C	89,4	90,5
H	10,6	10,2.

Da die Wasserstoffaufnahme also noch nicht 2 Atome beträgt, wurde das Toluol noch energischer behandelt. 5 Theile Toluol mit 2½ Theilen Jodphosphonium einen Tag auf 310° erhitzt, gab unter vollständiger Zersetzung des Reagenzes einen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 105 bis 108°. Dieser wurde mit demselben Gewicht Jodphosphonium 5 Tage

allmälig bis 350° erhitzt; am dritten Tage begann eine Veränderung des Jodphosphoniums, der schliefslich erhaltene Kohlenwasserstoff siedete aber noch immer bei 105 bis 108°. Es scheint danach nicht möglich zu sein, die ganze Menge des Toluols zu reduciren. Das Hauptproduct der Reaction ist indessen ohne Zweifel der Kohlenwasserstoff C_7H_{10}.

Xylol. — Meine Versuche mit dem Xylol können keinen besonderen Werth beanspruchen, weil zur Zeit, als ich sie angestellt habe, Fittig noch nicht gezeigt hatte, dafs das Xylol aus dem Steinkohlentheer aus zwei isomeren Kohlenwasserstoffen besteht. Die folgenden Angaben beziehen sich also auf ein Gemenge von Xylol und Isoxylol.

Xylol vom Siedepunkt 139° wurde mit 2 Theilen Jodphosphonium zuerst bis 280°, dann bis 320° erhitzt. Der Kohlenwasserstoff fing unter 125° an zu sieden, zuletzt stieg das Thermometer bis 130°. Die Analyse zeigt, dafs die bis 125° siedende Portion die Zusammensetzung C_8H_{14} besitzt, und dafs der zwischen 125 und 130° übergehende Theil dagegen weniger weit reducirt ist.

0,1744 Grm. der bis 125° siedenden Substanz gaben 0,5601 CO_2 und 0,2040 H_2O.

0,2092 Grm. der zwischen 125 und 130° siedenden Substanz gaben 0,6700 CO_2 und 0,2336 Wasser.

Die Formel C_8H_{14} verlangt

	berechnet	bei 125°	bei 130°
C	87,3	87,6	87,4
H	12,7	13,0	12,4.

Darauf wurde ein anderer Theil Xylol 2 Tage bis 300° erhitzt, und der so erhaltene, bei 125 bis 130° siedende Kohlenwasserstoff noch 4 Tage bis 315° erhitzt, wodurch der Siedepunkt aber nicht wesentlich verändert wurde.

0,2101 Grm. dieser Substanz gaben 0,6759 CO_2 und 0,2383 H_2O.

Die Formel C_8H_{14} verlangt :

	berechnet	gefunden
C	87,3	87,7
H	12,7	12,6.

Bei einer anderen Operation wurde Xylol mit einer unzureichenden Menge von Jodphosphonium 3 Tage bis 350° erhitzt. Der Siedepunkt stieg von 130 bis 134°, blieb bei dieser Temperatur lange constant und erreichte endlich 135°. Da die bei 134° siedende Portion der Kohlenwasserstoff C_8H_{12} sein konnte, wurde sie analysirt.

0,2033 Grm. gaben 0,6682 CO_2 und 0,1954 H_2O.

	C_8H_{12}	C_8H_{10}	gefunden
C	88,9	90,6	89,6
H	11,1	9,4	10,7.

Hiernach war noch unverändertes Xylol darin enthalten.

Endlich wurden sechs Röhren mit je 3 Grm. Xylol und 6 Grm. Jodphosphonium beschickt und 4 Tage bei allmälig bis 350° steigender Temperatur erhitzt. Es wurden 8 Grm. vom Siedepunkt 122 bis 130° und 7 Grm. vom Siedepunkt 130 bis 137° erhalten. Die niedriger siedende Portion wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure 10 Tage lang erhitzt. Es bildete sich Terephtalsäure (Terephtalsäure und Isophtalsäure) und es blieb ein Kohlenwasserstoff zurück, der zwischen 122 und 136° überging und bei nochmaliger Oxydation ganz in Terephtalsäure verwandelt wurde.

Das Jodphosphonium reducirt hiernach das Xylol bis zu dem Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, der ungefähr bei 122 bis 125° siedet und von chromsaurem Kali und Schwefelsäure eben so wie Xylol selbst in Terephtalsäure (und Isophtalsäure) verwandelt wird.

Mesitylen. — Das Mesitylen reducirt sich leichter wie die bisher besprochenen Kohlenwasserstoffe, und das Reductionsproduct kann mit Sicherheit im Zustande völliger Reinheit erhalten werden. Ich habe daher diese Substanz auch mit besonderer Sorgfalt dargestellt und untersucht.

Die folgende Darstellung kann als Muster für die Behandlung eines Kohlenwasserstoffs mit Jodphosphonium dienen. Zwölf Röhren wurden mit je 5 Grm. Mesitylen und 2,5 Grm. Jodphosphonium beschickt und in einem Oelbade drei Tage lang, den ersten auf 250°, den zweiten und dritten auf 280° erhitzt. Erhitzt man gleich auf 280°, so explodiren die Röhren leicht; höher zu erhitzen ist nicht nöthig, weil dadurch die Wirkung des Jodphosphoniums nicht verstärkt wird. Am dritten Tag war das Jodphosphonium vollständig in Jodphosphor verwandelt; es wurde Wasser in das Rohr gegeben, nach einiger Zeit der Kohlenwasserstoff abgehoben und längere Zeit mit Natrium digerirt. Der Siedepunkt war von 163 bis 165° bis auf 148 bis 165° herabgedrückt. Diese Substanz wurde nun von Neuem zu je 6 Grm. mit 3 Grm. Jodphosphonium eingeschmolzen und drei Tage auf eine Temperatur von 250 bis 320° erhitzt. Bei der zweiten Behandlung mit Jodphosphonium ist übrigens die Gefahr des Zerspringens der Röhren weit geringer. Das Product, welches von 143 bis 163° siedete, wurde zum dritten Male zu je 5 Grm. mit 5 Grm. Jodphosphonium eingeschmolzen, und gab nach mehrtägigem Erhitzen einen Kohlenwasserstoff, der zu drei Viertel zwischen 140 und 145° überging. Diese Portion wurde zum vierten Male mit dem gleichen Gewicht Jodphosphonium erhitzt und gab ein Product, das zwischen 138 und 142° überging. Dieses Product ist, wie aus folgender Analyse hervorgeht, beinahe reines C_9H_{18}; indessen ist immer noch eine geringe Menge eines weniger reducirten Kohlenwasserstoffs beigemengt, der durch weitere Behandlung mit Jodphosphonium nur sehr schwierig weiter verändert zu werden scheint. Es gelingt aber leicht, diese Verunreinigung zu entfernen, wenn man die Substanz in der Kälte mit rauchender Salpetersäure behandelt. Während nämlich Mesitylen von diesem Reagens äufserst heftig angegriffen wird, wirkt das-

selbe auf C_9H_{18} erst in der Wärme und allmälig ein, und man kann daher annehmen, dafs die Kohlenwasserstoffe C_9H_{14} und C_9H_{16}, welche wahrscheinlich die Verunreinigung des bei 138 bis 142° siedenden Productes bilden, schneller zersetzt werden als C_9H_{18}.

Die bei 138 bis 142° siedende Portion wurde einen Tag lang mit rauchender Salpetersäure in der Kälte stehen gelassen. Es schieden sich lange Nadeln aus, die bei 230 bis 232° schmolzen und in ihrem ganzen Verhalten mit Trinitromesitylen übereinstimmten. Der Theil des Kohlenwasserstoffs, der unzersetzt geblieben war, siedete nun bei 135 bis 138°, und war nach folgender Analyse die reine Verbindung C_9H_{18}.

I. 0,2056 Grm. eines Productes, das bei einer früheren Operation erhalten, nicht mit rauchender Salpetersäure behandelt worden war und den Siedepunkt 136 bis 137° zeigte, gaben 0,02630 H_2O und 0,6460 CO_2.

II. 0,2112 Grm. des bei der beschriebenen Operation erhaltenen und mit Salpetersäure gereinigten Productes vom Siedepunkt 135 bis 138° gaben 0,2735 H_2O und 0,6631 CO_2.

Die Formel C_9H_{18} verlangt:

	berechnet	I.	II.
C	85,71	85,70	85,62
H	14,29	14,21	14,39.

Das Hexahydromesitylen siedet hiernach ungefähr bei 136°; es riecht nach Petroleum und verhält sich gegen oxydirende Agentien ähnlich wie Mesitylen, nur wird es schwieriger angegriffen. Brom wirkt in der Wärme darauf ein, das Product wurde aber wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht. Besonders glatt ist die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure; erwärmt man es damit längere Zeit gelinde, so wird es bis zum letzten Tropfen in Trinitromesitylen verwandelt. Es findet hierbei also neben der Substitution zugleich auch die Wegnahme des addirten Wasserstoffs statt.

Naphtalin. — Naphtalin mit dem doppelten Gewicht Jodphosphonium 8 Stunden lang auf 170 bis 190° erhitzt, gab ein stark riechendes Oel, das durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf von schmierigen Nebenproducten getrennt wurde. Das Oel siedet bei 201° und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$.

0,2400 Grm. Substanz gaben 0,8017 CO_2 und 0,2042 H_2O.

Die Formel $C_{10}H_{12}$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C	90,91	91,1
H	9,09	9,4.

Berthelot*) hat beim Erhitzen von Naphtalin mit 20 Theilen rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° ein Oel erhalten, das zwischen 200 und 210° siedet und die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}$ besitzt. Daneben erhielt er eine geringe Menge eines bei 190° siedenden Kohlenwasserstoffs, von dem er vermuthet, dafs er die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$ besitze.

Terpentinöl. — Gewöhnliches, etwas unter 160° siedendes Terpentinöl liefert bei der Behandlung mit Jodphosphonium einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der bei 160° siedet. Giefst man Terpentinöl auf Jodphosphonium, so entweicht Phosphorwasserstoff unter Aufbrausen, und es bildet sich jodwasserstoffsaures Terpentinöl; es wurde daher so verfahren, dafs Terpentinöl mit dem fünffachen Gewicht Jodphosphonium in einem offenen Rohr erst in der Kälte, dann im Wasserbade so lange erwärmt wurde, bis kein Phosphorwasserstoff mehr entwich. Die zugeschmolzenen Röhren wurden erst auf 170° und schliefslich bis auf 315° erwärmt, und lieferten einen Kohlenwasserstoff, der bei 160° siedete und die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ besafs.

---

*) Bull. soc. chim., n. s., IX, 288.

0,2079 Grm. gaben 0,6583 CO_2 und 0,2672 H_2O.

Die Formel $C_{10}H_{20}$ verlangt:

	berechnet	gefunden
C	85,7	85,7
H	14,3	14,3.

Der Kohlenwasserstoff ist sehr beständig; Salpetersäure greift ihn nur langsam an; mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gekocht verändert er sich ebenfalls nur allmälig und verschwindet erst nach mehrtägiger Behandlung. Characteristische Producte wurden dabei nicht beobachtet. Diese Substanz stimmt mit dem Terpilenhydrür überein, welches Berthelot durch Behandlung von Terpentinöl mit Jodwasserstoffsäure erhalten hat. Nur giebt Berthelot*) an, dafs sein Körper bei 170° siedet, während der mit Jodphosphonium dargestellte bei 160° übergeht. Auffallend wäre es jedenfalls, wenn durch Reduction aus dem bei 160° siedenden Terpentinöl ein 10° höher siedendes Product erhalten würde, da sonst bei der Wasserstoffaddition der Siedepunkt immer fällt. Es müfste dann wohl aufser der Reduction noch irgend ein anderer Vorgang im Molecul stattgefunden haben.

Fassen wir die obigen Resultate in Bezug auf das Benzol und die Homologen desselben zusammen, so ergiebt sich Folgendes. Bei der Einwirkung des Jodphosphoniums nimmt Benzol keinen Wasserstoff auf, Toluol dagegen zwei, Xylol vier und Mesitylen sechs Atome dieses Elementes. Es ist die Wasserstoffaufnahme daher an die Gegenwart der Methylgruppe im Benzol gebunden, und zwar so, dafs ein jedes Methyl die Addition von zwei Wasserstoffatomen veranlafst. Bei der Reduction der aromatischen Säuren ist bisher, mit Ausnahme der Benzoleïnsäure, bei deren Bildung die Benzoësäure vier H aufnimmt, ein ähnlicher Zusammenhang

*) Bull. soc. chim., Janvier 1869, 19.

zwischen der Anzahl der Carboxyle und der hinzutretenden H-Atome beobachtet worden, indem diese Säuren für je ein Carboxyl immer nur ein Atom H binden.

Die einfachste Erklärung dieser Abhängigkeit ist die Annahme, welche Graebe in seiner Arbeit über die Hydrophtalsäure gemacht hat: dafs nämlich der Wasserstoff an diejenigen C-Atome des Benzols tritt, an denen die Seitenketten befindlich sind. Ist danach nur eine Seitenkette vorhanden, so mufs die Substanz zwei H-Atome aufnehmen; sind zwei vorhanden, so müssen dagegen zwei Fälle unterschieden werden. Wenn die beiden Carboxyle an einem Paar doppelt gebundener C-Atome sitzen, so veranlassen sie nur die Aufnahme von zwei Atomen H; sind sie dagegen an nicht benachbarten befindlich, so müssen sie vier Atome fixiren. Diese Ansicht stimmt zwar mit den vorliegenden Thatsachen überein, da die der Stellung (1, 2) entsprechende Phtalsäure zwei, das der Stellung (1, 3) und (1, 4) entsprechende Xylol und Isoxylol vier, und das die Gruppirung (1, 3, 5) enthaltende Mesitylen sechs Atome Wasserstoff fixirt; indessen ist es zur Aufstellung einer allgemeinen Regel durchaus nothwendig, das Verhalten der Iso- und der Terephtalsäure gegen Natriumamalgam zu studiren. Das Verhalten der vierbasischen Säuren zeigt übrigens, dafs diese Regel jedenfalls nur die obere Grenze der Reduction unter den angegebenen Bedingungen angiebt, da sowohl die Isopyro- als auch die Pyromellithsäure nur vier Atome H aufnehmen, während der Regel nach nur die der Stellung (1, 2, 3, 4) entsprechende Substanz vier, die beiden anderen (1, 2, 4, 5) und (1, 2, 3, 5) dagegen sechs binden müfsten.

Die Frage nach der Abhängigkeit der Anzahl der aufgenommenen H-Atome von der Stellung der Seitenketten ist hauptsächlich für die Untersuchung der Isomerieen von Wichtigkeit; für das Studium der Reductionserscheinungen des

Benzols ist sie dagegen nur von untergeordnetem Interesse, weil das Verhalten der Benzoësäure gegen Natriumamalgam und das des Benzols gegen rauchende Jodwasserstoffsäure beweist, dafs der Wasserstoff auch ohne Hülfe von Seitenketten aufgenommen werden kann. Für diesen letzteren Zweck ist es von viel gröfserer Bedeutung, die Grenze festzustellen, bis zu welcher die Reduction mit oder ohne Hülfe von Seitenketten gehen kann.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam oder Jodphosphonium addiren sich im höchsten Falle sechs Atome Wasserstoff, und es entstehen Abkömmlinge, die sich von einem Kohlenwasserstoff C_6H_{12} ableiten. Dieser Kohlenwasserstoff ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein geschlossener Ring, da seine Derivate, das Hexahydromesitylen und die Hexahydromellithsäure, mit Leichtigkeit wieder in Benzolabkömmlinge übergeführt werden können. Berthelot giebt nun an, dafs rauchende Jodwasserstoffsäure die Reduction noch einen Schritt weiter treibt. Als er Benzol mit diesem Reagens auf 280° erhitzte, bekam er einen Kohlenwasserstoff, der weder von Brom, noch von rauchender Schwefel- oder Salpetersäure angegriffen wurde und den er für identisch mit dem Hexylwasserstoff hält.

Es wäre ihm danach also gelungen, die geschlossene Kette C_6H_{12} durch Addition von 2H zu sprengen und in ein Glied der Grubengasreihe zu verwandeln. Leider hat Berthelot bisher aber noch nicht den experimentellen Beweis davon gegeben, da noch keine Analyse dieses Kohlenwasserstoffes vorliegt. Die Beständigkeit dieses Körpers kann nämlich nicht dafür angeführt werden, da der geschlossene Ring C_6H_{12} eben so gut der Einwirkung oben genannter Reagentien widerstehen könnte. In der That nimmt die Beständigkeit aller aromatischen Kohlenwasserstoffe mit der Reduction zu, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs der ganz symmetrische

Ring C_6H_{12} den Reagentien einen eben so starken Widerstand leistet, als der Hexylwasserstoff. Um diese Frage zu entscheiden, ist es um so nothwendiger, die analytischen Resultate Berthelot's zu kennen, als die Festigkeit der Bindung in den verschiedenen Benzolderivaten Regeln gehorcht, die wegen ihrer Complication noch nicht übersehen werden können. Warum ist z. B. das Mesitylen so leicht durch Oxydationsmittel angreifbar, während das Xylol ihnen den gröfsten Widerstand entgegenstellt? Weshalb verliert ferner die Benzoleïnsäure schon an der Luft den Wasserstoff? ein Verhalten, das mit der Beständigkeit der reducirten Kohlenwasserstoffe seltsam contrastirt. Das Einzige, was sich mit Deutlichkeit herauslesen läfst, ist die Bedeutung, welche die Seitenketten für die Reduction haben; im Uebrigen mufs man hoffen, dafs eine Erweiterung des experimentellen Materials die gewünschte Aufklärung bringen wird. Ich habe zwar zu meinem Bedauern die Fortführung dieser Arbeit wegen der giftigen Eigenschaften des Phosphorwasserstoffes aufgeben müssen; dagegen bin ich noch mit den aromatischen Säuren beschäftigt, welche, wie ich hoffe, noch manche Ausbeute auf diesem Gebiete liefern werden. Wenn dann auch die analytischen Resultate Berthelot's vorliegen, wird man dieses Capitel einer gründlichen Discussion unterwerfen können, ohne sich der Gefahr auszusetzen, voreilig zu verallgemeinern.

Ueber die Wirkung des Jodphosphoniums auf andere Körper habe ich noch mit Herrn Ludwig aus Wien einige Versuche angestellt. Bringt man Säurechloride damit zusammen, so entweicht Salzsäure und Phosphorwasserstoff, indem das Jodid der Säure entsteht. Erwärmt man dieses mit Jodphosphonium weiter, so tritt Reduction ein, zu gleicher Zeit aber auch Bildung von Phosphorkörpern, die die Reaction verwickelt. Interessant ist dagegen die Wirkung auf

gewöhnlichen Aether. In der Kälte reagiren beide Körper nicht auf einander, aber schon bei der Wärme der Hand tritt eine lebhafte gleichmäfsige Entwickelung von Phosphorwasserstoff ein und der Aether wird quantitativ in Jodäthyl und Wasser gespalten.

Untersuchungen über die Basen der Pyridin- und Chinolinreihe.

I. Ueber die Synthese des Picolins;

von *Adolf Baeyer.*

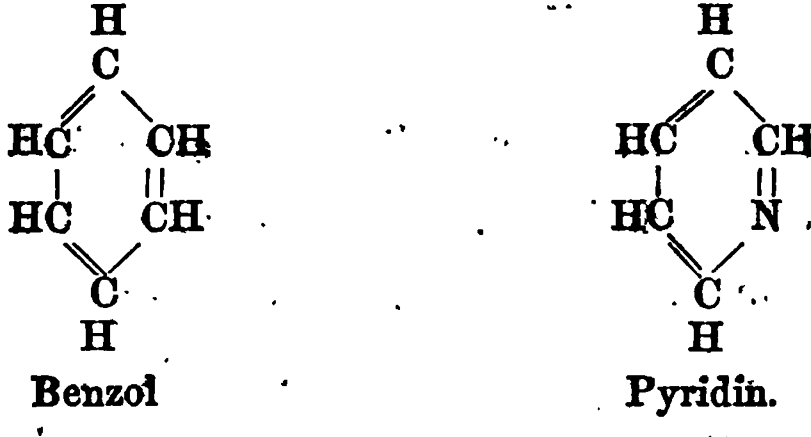
Die Natur der Reihe von Basen, deren Anfangsglied das Pyridin ist, ist noch in Dunkel gehüllt, weil alle Versuche, auf analytischem Wege durch Abspaltung einfachere Abkömmlinge darzustellen, gescheitert sind, und es eben so wenig möglich gewesen ist, diese Körper durch Synthese aus einfacheren Elementen aufzubauen. Es sind zwar von Perkin und Chapman zwei Reactionen aufgefunden, bei denen Pyridin entsteht; aber die Menge der dabei gebildeten Base ist so gering, dafs es gewagt erscheinen mufs, daraus Schlüsse auf die Constitution derselben zu ziehen. Diefs gilt besonders von der Beobachtung, welche Chapman*) gemacht hat, dafs salpetersaures Amyl bei der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure Spuren von Pyridin giebt. Auf dem Papiere erscheint die Gleichung :

$$C_5H_{11}NO_3 = C_5H_5N + 3H_2O$$

zwar glatt; bedenkt man aber, wie viel Möglichkeiten es für

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VI, 329.

den Austritt des Wasserstoffs und den Eintritt des Stickstoffs in die Kohlenstoffkette giebt, und wie wenig der wirkliche Verlauf der Reaction dieser Gleichung entspricht, so mufs man vornherein darauf verzichten, irgend welche Folgerungen daraus zu ziehen. Etwas mehr Licht wirft die Perkin'sche Reaction auf das Pyridin, obgleich sich auch hierbei die Base nur in ganz geringen Quantitäten bildet. Perkin*) fand, dafs Azodinaphtyldiamin, in alkoholischer Lösung mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt, aufser Ammoniak, Naphtylamin und Naphtyldiamin regelmäfsig eine kleine Menge von Pyridin bildet. Hiernach wird es sehr wahrscheinlich, dafs das Pyridin ein Stück der Benzolkette enthält, eine Annahme, die in einer von Körner mitgetheilten Formel ihren einfachsten Ausdruck erhält:



Benzol Pyridin.

Wenn diese Formel wirklich die Constitution des Pyridins ausdrückt, kann man sich vorstellen, dafs dasselbe bei der trockenen Destillation auf ähnliche Weise gebildet werden kann, wie das Benzol selbst, und dafs es vielleicht gelingen wird, in derselben Weise, wie Berthelot durch Glühen von Acetylen Benzol dargestellt hat, so auch durch Erhitzen von Acetylen oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoff oder Oxyden des Stickstoffs die Basen der Pyridinreihe zusammenzusetzen. Andererseits weist aber das reichliche Vorkommen der Picolinbasen im Dippel'schen Oel und in den Destillationsproducten des Cinchonins darauf hin, dafs in

*) Diese Annalen CXXXVII, 359.

den thierischen Substanzen und in den Alkaloïden Gruppen enthalten sind, die in einer einfacheren und näheren Beziehung zu ihnen stehen. Dieser Gedanke hat die nachstehende Untersuchung veranlafst, die in der That den Beweis liefert, dafs eine im thierischen Körper in mannigfachen Formen vorhandene Substanz, das Glycerin, als Muttersubstanz des Picolins betrachtet werden kann. Der Weg, der vom Glycerin zu dem Picolin führt, geht durch einen wasserstoffärmeren Aldehyd, das Acroleïn, hindurch, und die folgende Untersuchung über das Collidin wird zeigen, dafs auch diese dem Picolin homologe Substanz einem homologen Aldehyde ihre Entstehung verdankt. Man kann daher die Basen der Picolinreihe als Ammoniakderivate wasserstoffärmerer Aldehyde ansehen, und vielleicht auch so die Entstehung der nahe verwandten Alkaloïde der Chinarinden erklären.

Darstellung des Picolins aus Acroleïnammoniak.

Hübner und Geuther*) beobachteten 1859, dafs das Acroleïnammoniak in höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle flüchtige, ölförmige, basische Producte liefert. Claus**) fand ferner 1862, dafs dieses basische Product aus einem in Wasser löslichen bei 140 bis 150° siedenden Theil, und aus einem anderen unlöslichen, über 200° siedenden besteht. In einer 1864 publicirten Untersuchung „über eine neue durch Destillation des Acroleïnammoniaks gewonnene Base" ist Claus***) von seiner ersten Ansicht wieder abgegangen, und hat das ganze, von 100 bis 200° übergehende ölige Destillat als aus einer einzigen Base bestehend betrachtet, der er die Formel C_6H_9NO zuschreibt.

*) Diese Annalen CXIV, 45.
**) Daselbst, Suppl.-Bd. II, 134.
***) Diese Annalen CXXX, 185.

Aus dem Folgenden wird sich ergeben, dafs die erste Beobachtung von Claus vollständig richtig ist. Es bildet sich in der That bei der Destillation des Acroleïnammoniaks eine in Wasser lösliche, im unreinen Zustande bis 150° übergehende Base, die nichts anderes als Picolin ist, und daneben ein hoch siedendes, in Wasser unlösliches basisches Product, über dessen Natur man noch im Unklaren ist.

Das Acroleïn wurde nach der von Hübner und Geuther a. a. O. S. 35 angegebenen Methode dargestellt, die auch bei gröfseren Mengen, als die Verfasser vorschreiben, gute Resultate giebt. Die sich entwickelnden Acroleïndämpfe wurden nach Claus' Vorgang direct in wässeriges Ammoniak eingeleitet und die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Die harte braune Masse wurde dann in Mengen von 2 bis 300 Grm. in einer kupfernen Retorte erhitzt, bis bei einer dem Glühen nahen Temperatur nichts mehr überging. In der Retorte bleibt dabei eine voluminöse Kohle zurück, während eine wässerige Flüssigkeit und ein sehr unangenehm riechendes Oel überdestillirt. Das ganze Destillat wird nun mit überhitztem Dampf noch einmal übergetrieben, bis das von Oeltropfen begleitete wässerige Product nicht mehr durch einen Zusatz von concentrirter Natronlauge getrübt wird. Das Oel wird darauf abgehoben, die wässerige Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt und mit einem Ueberschufs von chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure im Verhältnifs von 1 : 2 längere Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wird ein Ueberschufs von concentrirter Natronlauge hinzugefügt, wobei sich eine beträchtliche Schicht von Oel auf die Oberfläche erhebt, und dann die ganze Flüssigkeit mit überhitztem Wasserdampf destillirt, bis das jetzt von Oeltropfen freie wässerige Destillat nicht mehr von Natronlauge getrübt wird. Bei dieser Operation werden alle Substanzen mit Ausnahme von Picolin

und Ammoniak zerstört, und man erhält daher, wenn man der Vorsicht halber noch einmal mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, mit Natronlauge versetzt und überdestillirt, eine wässerige Flüssigkeit, die neben Picolin nur noch Ammoniak enthält. Aetzkali scheidet hieraus ein Oel ab, das, durch längeres Stehen über mehrfach erneuertem trockenem Kali getrocknet, aus beinahe reinem Picolin besteht.

Das bei der ersten Rectification des durch trockene Destillation von Acroleïnammoniak gewonnenen Productes erhaltene Oel ist die Substanz, welche Claus untersucht hat. Es besteht aus einer in Wasser unlöslichen Base, aus einer basischen Schwefelverbindung, welche von der schwefligen Säure herrührt, die nach der Claus'schen Methode immer mit dem Acroleïn[1] zugleich in das Ammoniak übergeht, und aus einer beträchtlichen Menge von Picolin. Man kann dieses letztere leicht gewinnen, wenn man das Oel mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, wodurch die anderen Substanzen zerstört werden.

Das so gewonnene Picolin fängt bei 132° zu sieden an, bei 150° ist der gröfste Theil überdestillirt, der letzte Rest geht bis 165° über. Da Picolin bei 135° siedet, lag die Vermuthung nahe, dafs diese letzte Portion aus der homologen Base, dem Lutidin, bestehen könnte. Eine Analyse derselben zeigte aber, dafs diefs nicht der Fall ist.

0,2036 Grm. Substanz gaben 0,5800 CO_2 und 0,1587 H_2O.

	C_6H_7N	C_7H_9N	gefunden
C	77,4	78,5	77,7
H	7,5	8,4	8,6.

Nach diesen Zahlen zu urtheilen enthält die zwischen 150 und 165° übergehende Flüssigkeit eine wasserstoffreichere Base neben Picolin; die Natur derselben konnte aber nicht festgestellt werden, weil die Menge zu gering war.

Die Reinigung der Basen aus der Picolinreihe gelingt bekanntlich viel besser durch Umkrystallisiren der Platinsalze, als durch fractionirte Destillation. Es wurde daher die zwischen 132 und 150° übergehende Flüssigkeit in das Platinsalz verwandelt und diefs aus heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt. Das Salz, welches in heifsem Wasser leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich ist, schied sich in kurzen dicken Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kali's ab und verlor nach zweistündigem Trocknen bei 120° 2,48 pC. Krystallwasser. Das getrocknete Salz enthielt 24,7 pC. C, 2,79 pC. H und 32,8 pC. Pt, während das Platinsalz des Picolins 33 pC. Pt, 24 pC. C und 2,67 pC. H erfordert. Beim zweiten Umkrystallisiren schieden sich ähnliche, aber länger gestreckte Krystalle aus, die folgende Zahlen gaben :

Die Krystalle wurden 24 Stunden im Exsiccator getrocknet, dann zerrieben und 3 Stunden auf 120° erhitzt. 0,3144 Grm. verloren hierbei 0,0091 H_2O, entsprechend 2,9 pC. Krystallwasser. Die Formel $(C_6H_8NCl_3)_2Pt + H_2O$ verlangt 2,9 pC.

0,3152 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,2791 CO_2 und 0,0828 H_2O.

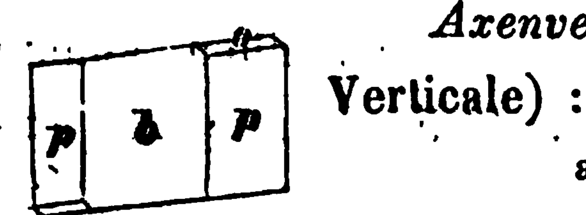
0,3053 Grm. derselben Substanz gaben 0,1000 Pt.

Die Formel $(C_6H_8NCl_3)_2Pt$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C	24,06	24,15
H	2,67	2,9
Pt	33,0	32,8.

Herr Dr. Groth, welcher die Güte gehabt hat, die Form dieser Krystalle zu bestimmen, beschreibt sie folgendermafsen :

„*Krystallsystem monoklinisch.*



Axenverhältnifs (Klinodiag. : Makrodiag. : Verticale) :

$$a : b : c = 0,9089 : 1 : 0,6641$$
$$\gamma = 81^\circ 7'.$$

Kurze schiefe Prismen p = ∞P, deren scharfe Kante durch die Symmetrieebene b = ∞P∞ abgestumpft ist; am Ende die Basis c = 0P und als schmale Abstumpfung der hinteren scharfen Combinationskanten 0P : ∞P, das Octaëder o = P. Gemessen wurden :

p : p = *96°10′
p : c = *96°36′
c : o = *132°17′
p : o = 131°7′.

Zuweilen Zwillingsverwachsungen nach ∞P mit unregelmäſsiger Zwillingsgrenze."

Beim dritten Umkrystallisiren wurden Krystalle erhalten, die einen anderen Habitus hatten und mehr in die Länge gezogenen rhombischen Tafeln glichen. Bei der Analyse zeigte sich auch, daſs sie kein Krystallwasser enthielten. Leider wurde versäumt, ihre Form zu bestimmen, und später gelang es trotz mehrfacher Versuche nicht, sie wieder zu erhalten.

Diese Krystalle verloren beim Erhitzen auf 120° kein Wasser.

0,2011 Grm. Substanz gaben 0,0658 Pt.

Die Formel $(C_6H_8NCl_3)_2Pt$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Pt	33,0	32,7.

Zur Darstellung des Goldsalzes wurde die durch Schwefelwasserstoff von Platin befreite Lösung des reinen Platinsalzes mit Goldchlorid versetzt. Ist die Lösung concentrirt, so scheidet sich das Goldsalz in feinen gelben Nadeln ab, die beim Umkrystallisiren sehr lange dünne, schön gelb gefärbte Nadeln geben. Das Goldsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und enthält kein Krystallwasser.

0,2011 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,0920 Au.

Die Formel $C_6H_8NCl_4Au$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Au	45,5	45,5.

Besonders characteristisch für das Picolin ist die Bildung des von Anderson beschriebenen Platinopicolins, und hierin stimmt das Picolin aus Acroleïnammoniak vollständig mit dem aus den Producten der trockenen Destillation anderer Materien gewonnenen überein. Beim Kochen einer wässerigen Lösung des Platinsalzes scheidet sich ein schwerer körniger hellgelber Niederschlag ab, dessen Menge sich bei längerem Sieden der Flüssigkeit vermehrt. Wie aus folgender Analyse hervorgeht, ist diefs salzsaures Platinopicolin.

Das von der heifsen Flüssigkeit abfiltrirte und mit heifsem Wasser ausgewaschene Salz verlor nach 2stündigem Trocknen bei 120° Nichts an Gewicht.

0,2255 Grm. Substanz gaben 0,0837 Pt.

Die Formel $(C_6H_7N)_2Cl_4Pt$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Pt	37,6	37,1.

Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten schöne gelbe Nadeln ab, die das Doppelsalz der beiden Platinsalze sind. Sie enthalten kein Krystallwasser und gaben nach dem Trocknen bei 120° :

0,1031 Grm. Substanz 0,0368 Pt.

Die Formel $(C_6H_8NCl,\ C_6H_7N)Cl_4Pt$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Pt	35,1	35,6.

Das aus Acroleïnammoniak gewonnene Picolin stimmt also in allen Eigenschaften mit der Base aus dem Knochenöl überein und scheint damit identisch zu sein. Um die letzten Zweifel hierüber zu heben, wäre es nur noch nöthig, die Krystallformen des Platinsalzes der Knochenölbase zu bestimmen.

Das in Wasser unlösliche Oel, welches bei der Destillation des Acroleïnammoniaks entsteht, ist nicht weiter unter-

sucht worden, da es durch einen Zufall zum gröfsten Theil verloren ging. Nach Claus' Beschreibung ist es ein bei ziemlich hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedendes basisches Oel, das sich an der Luft bräunt. Diefs stimmt mit den Eigenschaften überein, welche Anderson von dem durch Einwirkung von Natrium auf Picolin erhaltenen isomeren Parapicolin angiebt, und Claus' Analysen des Platinsalzes scheinen eine weitere Bestätigung dafür zu geben, da er gefunden hat, dafs die Salze der bei 150 bis 200° und bei 100 bis 150° übergehenden Portionen dieselbe Zusammensetzung zeigen, wie das Picolinplatinchlorid. Bei näherer Betrachtung sieht man aber, dafs, wenn das Oel auch Parapicolin gewesen ist, Claus doch nicht das Platinsalz desselben untersucht haben kann. Das Parapicolinsalz ist nämlich nach Anderson in Wasser unlöslich, und Claus hat nicht die Base direct mit Platinchlorid vereinigt, sondern erst das salzsaure Salz aus Aetheralkohol umkrystallisirt, dann mit Platinchlorid gefällt, das Platinsalz mit heifsem Wasser behandelt, vom Ungelösten abfiltrirt und die Lösung zum Krystallisiren gebracht. Alles Parapicolin mufste hiernach in dem ungelösten Rückstand bleiben, und die Krystalle, welche Claus als unregelmäfsige Octaëder beschreibt, sind wahrscheinlich nur Picolinplatinsalz gewesen. Das Oel, welches auf dem Destillat des Acroleïnammoniaks schwimmt, enthält nämlich, wie schon oben angegeben, beträchtliche Mengen von Picolin. Destillirt man dieses, wie Claus es gethan, so geht bis 150° ziemlich reines Picolin über, ein Theil der Base folgt aber erst bei einer noch höheren Temperatur, da sie von höher siedenden Substanzen hartnäckig zurückgehalten wird. Möglich ist es übrigens auch, dafs die Base, welche sich beim Destilliren zersetzt, dabei Picolin liefert, so dafs auch die bei sehr hoher Temperatur übergehenden Producte diesen Körper enthalten können. Hiernach ist es wahrscheinlich,

dafs die beiden Platinsalze, welche Claus aus der von 100 bis 150° und aus der von 150 bis 200° siedenden Fraction dargestellt hat, nichts anderes als Picolinplatinsalz gewesen sind, welches er aus den anderen Verunreinigungen herauskrystallisirt hat, und damit verschwindet jeder Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Natur des höher siedenden Oeles.

Picolin aus Tribromallyl.

Erwärmt man Tribromallyl mit alkoholischem Ammoniak gelinde, so bekommt man nach Simpson eine Base, welche er Dibromallylamin genannt hat. Treibt man die Erhitzung jedoch weiter, so wird der ganze Bromgehalt als Bromwasserstoff abgeschieden und man bekommt Picolin:

$$2C_3H_5Br_3 + NH_3 = N(C_3H_4Br)_2H + 4HBr;$$
$$N(C_3H_4Br)_2H = NC_6H_7 + 2HBr.$$

Tribromallyl wurde mit dem sechsfachen Volumen alkoholischer Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Nach 8 stündigem Erwärmen auf 120° war die Flüssigkeit braun geworden und es hatte sich eine beträchtliche Menge von Bromammonium abgeschieden. Dieselben Röhren wurden nun noch 3 Tage lang auf 250° erhitzt, wodurch die Menge des Bromammoniums noch etwas vermehrt und die Farbe der Flüssigkeit in Dunkelbraun verwandelt wurde. Die letztere wurde darauf vom Bromammonium abgegossen, mit Salzsäure versetzt und zur Trockne abgedampft. Die erhaltene Salzmasse wurde ferner mit Alkohol ausgezogen, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der in Wasser gelöste Rückstand mit Natronlauge versetzt, wodurch ein braunes Oel abgeschieden wurde. Bei der Destillation der ganzen Flüssigkeit mit überhitztem Wasserdampf ging eine wässerige Lösung von Basen und einige Oeltropfen über, während in der Retorte ein braunes Harz zurückblieb. Um das Oel zu zerstören, wurde das ganze Destillat mit chromsaurem Kali

und Schwefelsäure längere Zeit gekocht, dann Natronlauge zugesetzt und mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Aus der so erhaltenen klaren wässerigen Flüssigkeit scheidet Kali ein Oel ab, das mit festem Kalihydrat getrocknet schon sehr niedrig zu sieden beginnt und aus einem Gemische von Aethylamin und Picolin besteht. Das Aethylamin, welches durch die Einwirkung von Bromammonium auf Alkohol gebildet wird, führt trotz seines niedrigen Siedepunktes einen ziemlich grofsen Verlust an Picolin herbei, da es bei der Destillation einen Theil desselben mit hinübernimmt; man mufs deshalb beim Erhitzen des Tribromallyls mit Ammoniak die Temperatur nicht zu hoch steigen lassen.

Die zwischen 132 und 150° übergehende Portion gab beim Versetzen mit Salzsäure und Platinchlorid ein Salz, das beim ersten Umkrystallisiren Krystallkörner lieferte. Diese Körner enthielten 1,86 pC. Krystallwasser und im getrockneten Zustande 32,4 pC. Pt.

Beim zweiten Umkrystallisiren bildeten sich lange feine Nadeln, die kein Krystallwasser enthielten und dieselbe Zusammensetzung zeigten, wie das noch nicht ganz reine Picolinplatinsalz aus Acroleïnammoniak.

0,2683 Grm. Substanz gaben 0,0878 Pt.

0,2861 Grm. gaben 0,2600 CO_2 und 0,0778 H_2O.

	berechnet	gefunden	
		aus Acroleïnammoniak einmal umkrystallisirt	aus Tribromallyl
C	24,1	24,7	24,8
H	2,7	2,8	3,0
Pt	33,0	32,8	32,7.

Leider war die Menge des Salzes zu gering, um es weiter zu reinigen.

Die Eigenschaften des aus Tribromallyl gewonnenen Picolins stimmen, soweit bei der geringen Menge des Materials eine Vergleichung möglich war, mit dem aus Acroleïn-

ammoniak dargestellten überein. Nur ist das äufsere Ansehen der Platinsalze ein verschiedenes; das aus Tribromallyl krystallisirt in Nadeln, während das aus Acroleïnammoniak gedrungenere Formen zeigt. Diefs beruht wahrscheinlich aber nur auf einer Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Mutterlaugen, die einen grofsen Einflufs auf die Formen des Picolinplatinchlorids ausübt.

Nach den angeführten Thatsachen erscheint es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs das synthetisch dargestellte Picolin mit dem aus dem Dippel'schen Oele, dem Steinkohlentheer und den Destillationsproducten bituminöser Schiefer gewonnenen identisch ist. Um die letzten Zweifel hierüber zu heben, wäre es nur noch nöthig, die Krystallformen der aus verschiedenen Quellen herstammenden Platinsalze mit einander zu vergleichen.

Zur Erklärung der Constitution des Picolins liefert die synthetische Darstellung desselben noch keine genügenden Anhaltspunkte, da die Natur der intermediären Producte, des Acroleïnammoniaks und des Dibromallylamins, noch nicht hinreichend festgestellt ist, und man nicht einmal daraus ersehen kann, in welcher Weise die Homologie des Picolins mit dem Pyridin aufzufassen ist. Da ferner die analytischen Versuche, welche man mit diesen Basen angestellt hat, bisher keine Resultate gegeben haben, so wird man weiteres experimentelles Material herbeischaffen müssen, um sich ein bestimmtes Urtheil über ihre Constitution bilden zu können.

Die Darstellung des Picolins geschieht besser durch Destillation des Acroleïnammoniaks, als durch Behandeln des Tribromallyls mit alkoholischem Ammoniak, weil das Material billiger und die Ausbeute gröfser ist.

Vielleicht ist diese Methode sogar der Gewinnung aus dem Dippel'schen Oele vorzuziehen, weil man durch sie gleich beinahe reines Picolin erhält, während man bei der

Verarbeitung des basischen Thieröls die mühsame Trennung der Base von ihren Homologen vorzunehmen hat.

Da das Acroleïnammoniak beim Erhitzen Picolin giebt, so ist auch anzunehmen, dafs Acroleïndämpfe und Ammoniak beim Zusammentreffen in hoher Temperatur diese Base erzeugen. Diese Bedingung ist nun erfüllt, wenn fetthaltige thierische Materien trocken destillirt werden, und es kann daher ein Theil des Picolins im Dippel'schen Oele einen solchen Ursprung haben. Der gröfste Theil der Knochenölbasen stammt aber jedenfalls von der leimgebenden Substanz selbst her, die für sich destillirt beträchtliche Mengen derselben liefert. Es ergiebt sich daraus, dafs die leimgebende Substanz sich beim Erhitzen ähnlich verhält, wie das Acroleïnammoniak, und es wird der Gedanke nahe gelegt, dafs beide Körper auch in ihrer Constitution eine gewisse Aehnlichkeit besitzen könnten. Eine Vergleichung der äufseren Eigenschaften bestätigt diese Vermuthung; das Acroleïnammoniak sieht im getrockneten Zustande wirklich dem Leim ähnlich und verhält sich auch gegen Wasser beinahe eben so. Es zeigt ferner die Eigenschaft zu gelatiniren, und ich wüfste keine künstlich dargestellte Substanz zu nennen, welche so grofse Aehnlichkeit mit den eiweifs- und leimartigen Materien zeigte, wie dieser Körper. Diese Beziehungen gewinnen noch an Interesse, wenn man sich daran erinnert, dafs nach Hunt's *) Bemerkung der Leim die Zusammensetzung einer Amidoverbindung des Zuckers besitzt, wie folgende Gleichung zeigt :

$$C_6H_{12}O_6 + 2NH_3 = C_6H_{10}N_2O_2 + 4H_2O.$$

Wenn nun die Zusammensetzung dieses Körpers auch nicht so einfach sein dürfte und wegen des Auftretens von aromatischen Substanzen unter seinen Zersetzungsproducten

*) Gerhardt's Traité IV, 508.

gewisse Beziehungen zwischen ihm und dem Benzol angenommen werden müssen, so ist das Zusammentreffen dieser Umstände doch zu auffallend, um nicht bemerkt zu werden. Diefs wird noch deutlicher, wenn man die Bildung des Acroleïnammoniaks bis auf das Glycerin zurückführt.

$$2\,C_3H_8O_3 + NH_3 = C_6H_9NO + 5\,H_2O;$$
Glycerin — Acroleïnammoniak

$$C_6H_{12}O_6 + 2\,NH_3 = C_6H_{10}N_2O_2 + 4\,H_2O$$
Zucker — Hunt'sche Formel des Leims.

Der Geruch nach verbranntem Horn, der beim Erhitzen der leimgebenden Substanzen und des Acroleïnammoniaks auftritt, ist wahrscheinlich immer mit der Bildung von Basen aus der Picolinreihe verbunden. Untersucht man die Natur der übrigen Verbindungen, welche in höherer Temperatur diesen Geruch verbreiten, so findet sich meist der Stickstoff mit einer Kohlenwasserstoffgruppe verbunden, während aufserdem noch Sauerstoff im Molecul vorhanden ist. Diefs scheint also die allgemeinste Bedingung für die Bildung dieser Basen beim Erhitzen organischer Substanzen zu sein.

Schliefslich sage ich Herrn Dr. Ulrich meinen Dank für die eifrige Unterstützung, welche er mir bei diesen Arbeiten gewährt hat.

II. Ueber das Aldehyd-Collidin;

von *E. Ador* und *Adolf Baeyer.*

Liebig und Wöhler beobachteten zuerst das Auftreten einer flüchtigen Base beim Erhitzen von stickstoffhaltigen Aldehydverbindungen. Sie bekamen beim Erhitzen von Trigensäure *) und beim Destilliren von Thialdin **) über

*) Diese Annalen LIX, 296 (1846).

**) Daselbst LXI, 1 (1847).

stark erhitzten gelöschten Kalk eine ölige Base, die sie nicht weiter untersuchten, aber dem Geruche nach für Chinolin hielten. Babo *) beobachtete ferner das Auftreten einer geringen Menge flüchtiger, dem Dippel'schen Oele ähnlich riechender Basen, als er Aldehydammoniak, welches in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt worden war, bei einer bis 200° gesteigerten Temperatur destillirte. Heintz und Wislicenus **) fanden, dafs das durch Erhitzen von Aldehydammoniak im Wasserbade erhaltene Tetrelallylammoniumoxydhydrat sich bei 180° zersetzt und dabei Ammoniak und basische ölartige Körper liefert. Der Eine von uns ***) erhielt ferner beim Erhitzen von Aldehydammoniak mit Harnstoff eine flüchtige, nach Coniin riechende Base, und Schiff †) bekam endlich durch Erhitzen einer weingeistigen Lösung von Aldehydammoniak mehrere flüchtige Basen als Nebenproduct, die er auch unter den Producten der Destillation des Oxytetraldins, des Tetrelallylammoniumoxydhydrats von Heintz und Wislicenus auffand. Schiff besafs zu wenig Material, um eine genaue Untersuchung dieser Basen vorzunehmen; indessen glaubte er, nach ihren Eigenschaften und dem Platingehalte einiger Salze die Gegenwart von Trimethylamin, Pyridin, Picolin, Collidin und vielleicht auch von Chinolin annehmen zu können.

Bei einer weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes haben wir nun gefunden, dafs diejenige flüchtige Base, welche sich vorzugsweise beim Erhitzen des Aldehydammoniaks bildet, Collidin ist, und dafs alle obengenannten Beobachter wahrscheinlich diesen Körper unter den Händen gehabt haben.

---

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1857, 387.

**) Pogg. Ann. CV, 577; Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1858, 347.

***) Baeyer, diese Annalen, Suppl.-Bd. V, 94.

†) Diese Annalen, Suppl.-Bd. VI, 19.

Einfachere Basen scheinen, wenn nicht durch zu starkes Erhitzen eine tiefer eingreifende Zerstörung stattgefunden hat, entweder gar nicht, oder nur in geringen Mengen gebildet zu werden, complicirtere treten dagegen reichlicher auf und unter diesen besonders ein Polymeres des Collidins. Der Verlauf der Reaction ist übrigens, je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet, ein so verschiedener, und die Ausbeute an Collidin hängt so von geringfügigen Umständen ab, dafs man sich nicht wundern kann, wenn frühere Beobachter diesen Körper nur in ganz geringen Mengen erhielten, während wir nach fast gleichen Methoden beträchtliche Quantitäten davon dargestellt haben.

Wir haben zunächst die Einwirkung des Harnstoffs auf Aldehydammoniak weiter verfolgt. Es bildet sich hierbei immer Collidin, aber nur in geringen Mengen, und es ist uns auch nicht gelungen, durch mannigfaltige Abänderungen des Versuches die Ausbeute beträchtlich zu vergröfsern. Das beste Resultat gab noch das Erhitzen von Aldehydammoniak mit essigsaurem Ammoniak und Harnstoff in einer Retorte; bei einer Temperatur von 120 bis 130° ging neben einer wässerigen Lösung von essigsaurem und kohlensaurem Ammoniak ein Oel über, das reines Collidin vom Siedepunkte 175° war.

Diefs Collidin gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2036 Grm. gaben 0,5934 CO_2 und 0,1717 H_2O.

Die Formel $C_8H_{11}N$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C	79,33	79,5
H	9,10	9,3.

Das Platindoppelsalz, welches weiter unten ausführlich beschrieben wird, gab folgende Resultate :

0,2725 Grm. gaben 0,0817 Pt.

0,3408 Grm. gaben 0,3665 CO_2 und 0,1163 H_2O.

Die Formel $(C_8H_{11}N . HCl)_2Cl_4Pt$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C	29,31	29,3
H	3,66	3,78
Pt	30,2	30,0.

Die Ausbeute blieb hierbei noch sehr ungenügend, vermuthlich weil der Harnstoff nicht blofs Wasser entziehend wirkt, sondern sich mit dem Aldehyd zu ähnlichen Verbindungen, wie die von Schiff entdeckten, vereinigt. Dagegen lieferte die von Schiff*) zur Darstellung seines Oxytetraldins angewendete Methode unerwartet günstige Resultate.

In einem Bronzedigestor, den wir der Güte des Herrn Professor Hofmann verdankten, wurde Aldehydammoniak in Portionen von 1 Pfund mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols zwölf Stunden lang im Oelbade bei einer Temperatur von 120 bis 130^0 erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich kein Druck. Die braune, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde im Wasserbade abdestillirt, bis ein Tropfen der übergehenden Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit einem Alkali versetzt eine Trübung zeigte, und über den Rückstand bei einer zuletzt bis 180^0 gesteigerten Temperatur ein Strom von überhitztem Wasserdampf geleitet. Hierbei ging eine grofse Menge von Collidin über, während in der Retorte ein dickes braunes Oel zurückblieb, das über freiem Feuer ohne Dampf erhitzt bei 180^0 zu sieden anfing. Bei weiterem Erhitzen ging ein gelbes Oel und etwas Wasser, das sich durch Zersetzung bildet, über, das Thermometer stieg bis 360^0 und es blieb eine beträchtliche Menge einer pechartigen Masse in der Retorte zurück. Das bei dieser Operation erhaltene Destillat wurde mit Salzsäure geschüttelt, das aufschwimmende Oel abgehoben, die wässerige Flüssig-

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. VI, 10.

keit mit Kali versetzt und das abgeschiedene basische Oel nach dem Trocknen mit Kali der fractionirten Destillation unterworfen. Durch wiederholtes Fractioniren oder noch besser durch Abblasen mit überhitztem Wasserdampf kann man hieraus noch viel Collidin gewinnen, das zwischen 170 und 185° siedet und beinahe rein ist. Der höher siedende Theil enthält eine polymere Verbindung und andere nicht näher untersuchte Basen.

Zur vollständigen Reinigung wurde das Collidin in das Platinsalz verwandelt, diefs mehrere Male umkrystallisirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, und die Base endlich aus der salzsauren Lösung durch Kali abgeschieden. Die Ausbeute an Collidin ist beträchtlich und die Gewinnung ohne Schwierigkeiten, weil man beliebig grofse Mengen von Aldehydammoniak in Arbeit nehmen kann. Krämer*) hat in neuester Zeit gefunden, dafs das als Nebenproduct bei der Fabrikation des Chlorals entstehende Aethylidenchlorid mit wässerigem Ammoniak auf 160° erhitzt dieselbe Base in grofser Menge und in sehr reinem Zustande liefert. Es ist daher diese Methode wahrscheinlich der unserigen vorzuziehen.

Die Eigenschaften des Aldehyd-Collidins stimmen bis auf einige kleine Abweichungen ganz mit den Angaben überein, welche Anderson**) über das Collidin aus dem Dippel'schen Oel gemacht hat, so dafs wir nicht anstehen, beide Basen für identisch zu halten. Indessen wäre es doch zu wünschen, dafs eine genaue Vergleichung beider Körper jeden Zweifel in dieser Beziehung heben möchte.

Das reine Aldehyd-Collidin ist ein farbloses Oel, das sich auch bei längerem Aufbewahren in lufthaltenden Gefäfsen nicht bräunt, während das rohe, welches durch Kohlenwasser-

---

*) G. Krämer, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft III, 262.

**) Phil. Mag., 4. ser., IX, 145, 214; diese Annalen XCIV, 358.

stoffe und andere Substanzen verunreinigt ist, sich sowohl an der Luft als auch durch Auflösen in Säuren rothbraun färbt. In die Nähe eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes gebracht erzeugt es reichliche weifse Nebel. Es ist schwer löslich in Wasser (unlöslich, Anderson) und schwimmt auf demselben; es löst eine ziemlich beträchtliche (eine kleine, Anderson) Menge Wasser auf, die es nach Zusatz von Aetzkali wieder abgiebt. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, auch in Säuren, die es aber selbst überschüssig zugesetzt nicht neutralisirt. Es fällt Thonerde-, Eisenoxyd- und Zinkoxydsalze, aber nicht Baryt-, Kalk-, Magnesia-, Manganoxydul-, Nickeloxydul- und Eisenoxydulsalze. Das Blei fällt es aus dem salpetersauren, aber nicht aus dem essigsauren Salz; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt es einen weifsen Niederschlag, der bald schwarz wird. Mit Quecksilberchlorid im Ueberschufs giebt es eine klebrige Ausscheidung, die in heifsem Alkohol gelöst beim Erkalten feine weifse Nadeln liefert. Fügt man dagegen die wässerige Sublimatlösung zu einem Ueberschufs von Collidin, so bildet sich eine milchige Trübung, die beim Umrühren wieder verschwindet, indem die Tröpfchen sich in dem Collidin auflösen. Bei Zusatz von mehr Sublimat wird dann dieselbe klebrige Masse erhalten, wie oben. Anderson sagt nur: „Sublimat giebt ein Doppelsalz." Nach dem beschriebenen Verhalten erscheint es uns wahrscheinlich, dafs zwei Verbindungen gebildet werden, eine ölige und eine feste; letztere entsteht durch einen Ueberschufs von Sublimat aus ersterer. Das Collidin riecht stark aromatisch, an Picolin erinnernd. Der Siedepunkt liegt bei 176° (uncorr.) (179° Anderson). Die Dampfdichte wurde gefunden 4,0, berechnet 4,18.

0,2086 Grm. Substanz gaben 0,5934 CO_2 und 0,1717 H_2O.

Durch die volumetrische Analyse wurden 11,8 und 11,9 pC. Stickstoff gefunden.

Die Formel NC_8H_{11} verlangt:

	berechnet	gefunden	
C	79,33	79,48	—
H	9,10	9,3	—
N	11,57	11,8	11,9.

In Säuren ist das Collidin meist leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung, erst beim Erhitzen tritt eine Bräunung ein; concentrirte Salpetersäure greift es erst bei längerem Erhitzen an. Starke Oxydationsmittel, wie concentrirte Salpetersäure, chromsaures Kali und Schwefelsäure, Braunstein und Schwefelsäure und übermangansaures Kali zerstören das Collidin beim Erhitzen. Es bildet sich dabei Kohlensäure, fette Säuren, dem Geruche nach Essig- und Buttersäure, und eine geringe Menge eines neutralen Oeles, das einen eigenthümlichen starken Geruch besitzt, aber leider wegen der schlechten Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte. Es ist in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich, es löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure, Alkohol und Aether. Rauchende Jodwasserstoffsäure scheint ohne Einwirkung auf Collidin zu sein. Nach einer 8stündigen Einwirkung bei 280° hatte sich zwar etwas Jod gebildet, in der Flüssigkeit konnte aber nur unverändertes Collidin aufgefunden werden. Brom verbindet sich direct mit der Base zu einem schweren Oele, Kali scheidet sie unverändert daraus ab; ein Verhalten dem des Picolins und des Chinolins ähnlich. Natrium wirkt beim Digeriren im Wasserbade stark auf Collidin ein. Die Masse bräunt sich und wird dickflüssig. Aether zieht darauf ein Gemisch von Basen aus, das von 180 bis über 360° siedet und wahrscheinlich ein ähnliches Gemenge von unverändertem Collidin mit polymeren Substanzen ist, wie das bei

der Darstellung des Collidins aus Aldehydammoniak resultirende, hoch siedende basische Product.

Die Salze des Collidins sind meistens leicht löslich und zerfliefslich, sie besitzen geringe Neigung zur Krystallisation. Das salzsaure Salz krystallisirt in sehr leicht löslichen, zerfliefslichen Nadeln, das schwefelsaure und oxalsaure trocknet zu einem Syrup ein. Gelbes Blutlaugensalz giebt mit einer Lösung des salzsauren Salzes einen weifsen Niederschlag, der an der Luft blau wird.

Das Verhalten des salzsauren Collidins gegen Quecksilberchlorid ist von Anderson in einer Weise beschrieben worden, die uns zuerst Zweifel an der Identität der beiden Basen erregten. Bei einer näheren Untersuchung stellte es sich indessen heraus, dafs die Verschiedenheit in unseren Resultaten durch die Schwierigkeit, neutrales salzsaures Collidin herzustellen, erklärlich wird. Es ist nämlich nicht möglich, sich durch die Reaction auf Lackmuspapier ein neutrales Salz zu verschaffen, weil das Collidin die saure Reaction nicht aufhebt, und andererseits erreicht man diesen Zweck eben so wenig durch Behandlung von wässeriger Salzsäure mit überschüssigem Collidin, weil dieses sich in dem Wasser in gröfserer Menge löst, als dem Gehalte an Salzsäure entspricht. Wir stellten daher das neutrale Salz durch Abdestilliren des überschüssigen Collidins aus seiner Lösung in Salzsäure dar, und beobachteten, dafs Quecksilberchlorid in dieser Flüssigkeit nur eine milchige Trübung verursacht, die nach kurzer Zeit unter Bildung von Nadeln, welche in Salzsäure sehr leicht löslich sind, verschwindet, während bei überschüssigem Collidin ein harzartiger klebriger Niederschlag ausgeschieden wird, der erst beim Umkrystallisiren aus Alkohol Nadeln liefert, und während bei überschüssiger Salzsäure weder ein Niederschlag noch eine Trübung entsteht. Anderson hat wahrscheinlich ein salzsaures Collidin

angewendet, welches durch Behandlung von Salzsäure mit der überschüssigen Base dargestellt worden war und das wegen seines Gehaltes an freiem Collidin dasselbe Verhalten zeigte, wie eine Lösung von Collidin in Wasser. Er sagt nämlich: „Das Quecksilberdoppelsalz wird beim Zusatz einer Sublimatlösung zu einer Lösung von salzsaurem Collidin als ein molkig-weifser (curdy white) Niederschlag gefällt. Dieser löst sich in kochendem Weingeist und scheidet sich daraus beim Erkalten in Nadeln ab. Es konnte nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden.“ Jedenfalls ist das Verhalten des Collidins zu Quecksilberchlorid zu complicirt und die Beschreibung von Anderson zu unvollständig, um daraus einen Schlufs in Bezug auf die Frage nach der Identität der beiden Basen zu ziehen.

Das Platindoppelsalz scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen in Nadeln, beim Verdunsten verdünnterer in orangerothen Prismen ab. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser, lösen sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol und Aether. Herr Dr. Groth hat die Güte gehabt, die Form derselben zu bestimmen und eine Vergleichung mit dem Platinsalze der nach Krämer's Methode aus Aethylidenchlorid dargestellten Base vorzunehmen, wobei sich herausgestellt hat, dafs beide Körper dieselbe Form besitzen.

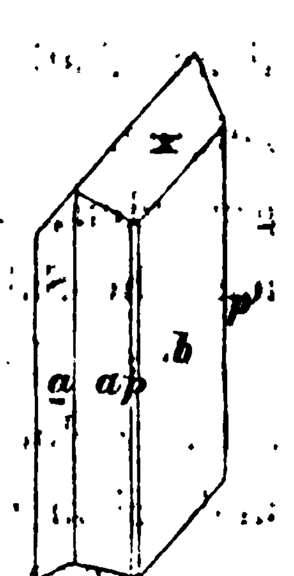
„a) aus Aldehydammoniak:

Triklinisch.

Flach tafelförmige Combinationen der Pinakoïde $a = \infty \bar{P} \infty$ und $b = \infty \breve{P} \infty$, letzteres vorherrschend, die Kanten beider abgestumpft durch die beiden Hemiprismen $p = \infty P'$, und $p' = \infty ,P$; die obere Begrenzung bildet die schiefe Endfläche $x = {}^{3}/_{2}, \breve{P}' \infty$.

Die wichtigsten Winkel sind folgende:

a : b = 99°26′
b : p = 128°15′ (ungef.)
p′ : b = 114°43′
b : x = 134°32′
p′ : x = 102°15′.



Stets Zwillinge nach der vorherrschenden Fläche b, welche die beiden umgekehrt liegenden Individuen gemein haben.

b) aus Aethylidenchlorid :

Die nach Krämer's Methode dargestellte Base giebt ein Platinsalz, dessen Krystalle auf dieselben Formen zurückzuführen sind. Es sind Zwillinge nach demselben Gesetz wie die obigen, die verticalen Flächen a, b, p haben genau die gleichen Winkel; oben und unten erscheinen aber die Flächen q = ,P′∞, q′ = ′P̆,∞, und zwischen beiden als schmale Abstumpfungsflächen die Basis c = 0 P″.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,2394 Grm. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,2588 CO_2 und 0,0820 H_2O. 0,3689 Grm. derselben Substanz gaben 0,1090 Pt.

II. 0,2877 Grm. Substanz über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3083 CO_2 und 0,1013 H_2O. 0,2120 Grm. derselben Substanz gaben 0,0640 Pt.

Die Formel $(C_8H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$ verlangt :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C	29,81	29,4	29,3
H	3,66	3,4	3,9
Pt	30,2	30,0	30,2.

Bemerkenswerth ist, dafs das Collidin kein basisches Platinsalz giebt, wie das Pyridin und das Picolin. Collidinplatinchlorid wurde in wässeriger Lösung unter Zusatz von freiem Collidin zwei Tage lang gekocht. Es hatte sich Nichts ausgeschieden und beim Verdunsten der Lösung schossen Krystalle an, die in allen Stücken dem ursprüng-

lichen Platinsalze glichen und auch dieselbe Zusammensetzung zeigten. Es wurde nämlich ein Platingehalt von 29,9 pC. gefunden, während sich für das Doppelsalz 30,2, für das basische Salz dagegen 33,9 pC. Pt berechnet.

Das *Goldsalz* krystallisirt in länglichen Blättern von schön gelber Farbe, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und schon unter 100° schmelzen.

I. 0,2085 Grm. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,0898 Au.

II. 0,2969 Grm. derselben Substanz gaben 0,1280 Au.

Die Formel $C_8H_{11}N$, HCl, $AuCl_3$ verlangt:

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Au	42,7	43,07	43,09.

Einwirkung von Jodäthyl auf Collidin.

Beim Erwärmen von Jodäthyl mit Collidin im Wasserbade scheidet sich das Jodäthylcollidin als eine ölige Flüssigkeit ab, die von überschüssigem Jodäthyl befreit nach längerem Stehen schöne grofse rhombische Tafeln liefert. Es ist sehr löslich in Wasser und Alkohol. Anderson hat dagegen diese Verbindung nur als eine ölige Flüssigkeit erhalten, welche weder in der Kälte, noch nach dem Auflösen in möglichst wenig absolutem Alkohol durch Zusatz von Aether krystallisirt erhalten werden konnte.

Das mittelst Chlorsilber aus der Jodverbindung erhaltene Chloräthylcollidin ist ein dicker Syrup, der auch nach längerem Verweilen im Vacuum keine Spur von Krystallisation zeigt, und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das bald in Nadeln, bald in Prismen krystallisirt, weniger in Wasser löslich und etwas heller ist als das Collidinsalz. Anderson beschreibt diese Verbindung als schwer löslich in Wasser und kaum krystallinisch. Bei der Analyse wurde ein Platingehalt von 27,46 pC. gefunden, während die Formel $(NC_8H_{11}.C_2H_5.Cl)_2PtCl_4$ 27,8 pC. verlangt und Anderson 27,65 gefunden hat.

Das Goldsalz ist ein gelber, aus Nadeln bestehender schwer löslicher Niederschlag.

Das Doppelsalz mit Quecksilberchlorid fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen als weifser Niederschlag aus, der in Wasser ziemlich leicht löslich ist und beim Verdunsten dieser Lösung in langen Prismen auskrystallisirt.

Beim Behandeln des Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man eine Lösung des Oxydhydrats als eine farblose, stark alkalische Flüssigkeit, die unter der Luftpumpe zu einem farblosen Syrup eintrocknet. Diese Base zieht an der Luft schnell Kohlensäure an und färbt sich bei längerem Stehen röthlich. Kalilauge zu der wässerigen Lösung zugesetzt befördert besonders beim Erwärmen diese Zersetzung; indessen ist die Base sehr viel beständiger als die entsprechenden Pyridin- und Picolinverbindungen, deren Lösungen sich an der Luft sehr schnell färben, und nach Zusatz von Kalilauge beim Stehen und noch schneller beim Erwärmen unter vollständiger Zersetzung einen fuchsinähnlichen Farbstoff liefern.

Die Eigenschaften der Aethylcollidinverbindungen stimmen nach dem Vorhergehenden nicht ganz mit den Angaben von Anderson überein; indessen sind diese letzteren ebenfalls zu wenig ausführlich, um darauf hin behaupten zu können, dafs die beiden Basen wirklich von einander verschieden sind.

Nebenproducte bei der Darstellung des Collidins.

Neben dem Collidin bilden sich bei der Erhitzung des Aldehydammoniaks und darauf folgender Destillation noch andere Basen, die niedriger und höher sieden, und stickstofffreie indifferente Condensationsproducte. Diese Producte wurden nicht genauer studirt und wir können nur einige Notizen über sie geben.

Bei der Rectification des rohen Collidins erhält man zwischen 100 und 175° eine geringe Menge einer öligen

Base, die dem Collidin ähnlich ist, sich aber durch eine gröfsere Löslichkeit ihres Platinsalzes in Wasser unterscheidet.

I. 0,2800 Grm. dieses Platinsalzes bei 115° getrocknet gaben 0,2710 CO_2 und 0,0843 H_2O.

0,1543 Grm. derselben Substanz gaben 0,0505 Pt.

II. 0,1543 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,1520 CO_2 und 0,0518 H_2O.

Die Formel des Lutidinsalzes $(NC_7H_9, HCl)_2PtCl_4$ verlangt :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C	26,8	26,4	26,86
H	3,2	3,34	3,72
Pt	31,5	32,72	—

Die Base ist offenbar ein Gemenge; indessen deuten die Zahlen darauf hin, dafs in ihr entweder ein niedrigeres Homologes des Collidins, oder eine wasserstoffreichere Verbindung mit geringerem Kohlenstoffgehalt vorkommt. Die Quantität war zu gering, um weitere Versuche damit anzustellen.

Wenn von dem im Digestor erhitzten Gemisch von Alkohol und Aldehydammoniak der Alkohol abdestillirt und das Collidin mit überhitztem Wasserdampf bei 180° abgeblasen ist, so geht bei der Destillation des Rückstandes über freiem Feuer ein gelbes Oel über. Dieses destillirt bei der Rectification zwischen 180 und 300°, unter Hinterlassung eines pechartigen Rückstandes, und besteht aus Collidin, höher siedenden Basen und einer stickstofffreien Substanz.

Zur Trennung der Basen wird das Oel mit Salzsäure behandelt, die aufschwimmende Schicht abgehoben und Kali zur wässerigen Flüssigkeit zugesetzt. Bei der Rectification des so erhaltenen basischen Oeles geht zuerst Collidin über, dann bei 220 bis 230° eine wahrscheinlich polymere Verbindung, und darüber noch andere nicht näher untersuchte basische Oele.

Das zwischen 220 und 230° übergehende Product, welches wir *Paracollidin* nennen wollen, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2236 Grm. gaben 0,6489 CO_2 und 0,1987 H_2O.

Die Formel NC_8H_{11} verlangt:

	berechnet	gefunden
C	79,33	79,35
H	9,1	9,9.

Hiernach kann das Paracollidin ein Polymeres des Collidins sein, oder vielleicht auch eine wasserstoffreichere Verbindung, z. B. $N_2C_{16}H_{24}$, welche 78,7 pC. C und 9,8 pC. H verlangt.

Das Paracollidin verhält sich gegen Reagentien ähnlich wie Collidin. Die Salze besitzen noch weniger Neigung zur Krystallisation wie die Collidinsalze; so ist z. B. das Platinsalz ein harzartiger Niederschlag. Das Paracollidin ist dickflüssiger als Collidin, riecht stechend aromatisch und ganz anders wie diese Base. Oxydationsmittel zerstören es viel leichter und verharzen es; mit salpetersaurem Silber erhitzt giebt es einen Silberspiegel. Nach diesem Verhalten ist das Paracollidin wahrscheinlich eine ähnliche Substanz wie das Parapicolin, welches Anderson durch Behandlung des Picolins mit Natrium erhalten hat, und vielleicht identisch mit der oben angeführten hoch siedenden Base, die bei der Einwirkung von Natrium auf Collidin entsteht.

Jodäthylparacollidin entsteht bei zweistündigem Erhitzen von Jodäthyl mit Paracollidin im Wasserbad, und ist ein Syrup, der nicht krystallisirt. Eben so verhält sich das Chloräthylparacollidin.

Das Platindoppelsalz des Paracollidins scheidet sich aus concentrirten Lösungen als zähes Oel ab, das nach längerer Zeit in Körnern krystallisirt. In Salzsäure ist es löslich, eben so in Alkohol, aus dem es beim Verdunsten theils in

Krystallkörnern, theils als halbfeste harzige Masse abgeschieden wird.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0,2107 Grm. Substanz gaben 0,0531 Pt.

Die Formel $N_2C_{16}H_{22}(C_2H_5Cl)_2, PtCl_4$, welche das Doppelte des Platinsalzes des Chloräthylcollidins ist, verlangt 27,8 pC., während die Analyse nur 25,2 pC. gegeben hat. Jedenfalls ergiebt sich daraus, dafs das Paracollidin eine eben so vielsäurige Base ist, als es Stickstoffatome enthält, und dafs es darin mit dem Parapicolin von Anderson übereinstimmt. Der zu gering gefundene Platingehalt kann entweder von einem Wassergehalt herrühren, oder auch von der Eigenschaft anderer mehrsäuriger Basen, Platinsalze von verschiedenem Platingehalte zu liefern. Das Goldsalz ist ein Oel, welches nicht krystallisirt. — Ueber dem Paracollidin geht noch eine andere Base über, die nicht gereinigt werden konnte. Das salzsaure Salz derselben giebt mit Platinchlorid braune Flocken; mit Salpetersäure erhitzt verharzt sie.

Versetzt man das rohe Collidin mit Salzsäure, so scheidet sich ein Oel ab, das aus stickstofffreien Condensationsproducten des Aldehyds besteht. Schwefelsäure löst unter Bräunung einen beträchtlichen Theil davon auf; das zurückbleibende Oel längere Zeit mit Natrium erhitzt gab Kohlenwasserstoffe, die von 170 bis 230° überdestillirten.

Die bei 170 bis 190° übergehende Portion lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1103 Grm. Substanz gaben 0,3599 CO_2 und 0,1126 H_2O.

II. 0,2783 Grm. gaben 0,8953 CO_2 und 0,2888 H_2O.

Die bei 190 bis 230° übergehende Portion:

III. 0,1839 Grm. gaben 0,5964 CO_2 und 0,1906 H_2O.

IV. 0,2171 Grm. gaben 0,7013 CO_2 und 0,2258 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$	$C_{12}H_{18}$	I.	II.	III.	IV.
C	88,23	88,88	88,90	87,76	88,44	88,10
H	11,77	11,12	11,34	11,53	11,51	12,01.

Man sieht aus diesen Zahlen, dafs die untersuchten Kohlenwasserstoffe sich in ihrer Zusammensetzung dem Terpentinöl oder den Polymeren desselben nähern. Sie riechen ähnlich wie Terpentinöl, werden von heifser Salpeter- oder Schwefelsäure zerstört, sind aber viel beständiger als jenes. Die erhaltene Menge war jedoch zu gering, um eine gründlichere Untersuchung vorzunehmen.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dafs die Hauptproducte der Zersetzung des Aldehydammoniaks unter den eingehaltenen Bedingungen Collidin und polymere Basen sind. Daneben bildet sich eine geringe Menge einer leichter flüchtigen Base, und stickstofffreie Condensationsproducte des Aldehyds, unter denen sauerstoffhaltige Substanzen und dem Terpentinöl ähnliche Kohlenwasserstoffe sind.

Die auffallendste Erscheinung bei der Bildung des Collidins aus Aldehydammoniak ist der Umstand, dafs, bis auf eine ganz geringe Menge leichter flüchtiger Basen, diese Substanz, welche aus vier Moleculen Aldehyd entsteht, doch das erste Glied in der Reihe der Condensationsproducte bildet.

Kekulé's Entdeckung, dafs das erste Condensationsproduct des Aldehyds der Crotonaldehyd ist, hat diefs jedoch aufgeklärt, und zugleich die Möglichkeit gegeben, die Bildung des Collidins und des Picolins aus den Aldehyden auf dieselbe Reaction zurückzuführen.

Wenn sich nämlich aus dem Aldehyd beim Erhitzen des Aldehydammoniaks mit Alkohol zuerst Crotonaldehyd bildet, so wird aus diesem bei Gegenwart von Ammoniak eine Verbindung entstehen können, die dem Acroleïnammoniak entspricht. Es ist diefs offenbar das Tetrellallylammoniumoxydhydrat oder nach Schiff's Benennung das Oxytetraldin :

$$2\,C_2H_4O = C_4H_6O + H_2O;$$
Aldehyd — Crotonaldehyd

$$2\,C_4H_6O + NH_3 = C_8H_{13}NO + H_2O;$$
Crotonaldehyd — Oxytetraldin

$$2\,C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O.$$
Acroleïn — Acroleïnammoniak

Und gerade wie das Acroleïnammoniak unter Wasserverlust in Picolin übergeht, so verwandelt sich das Crotonaldehydammoniak in Collidin :

$$C_6H_9NO = C_6H_7N + H_2O;$$
Acroleïnammoniak — Picolin

$$C_8H_{13}NO = C_8H_{11}N + H_2O.$$
Crotonaldehydammoniak — Collidin

Auch für die Entstehung des Picolins aus dem Tribromallyl hat sich eine entsprechende Reaction gezeigt. Erhitzt man nach Krämer Aethylidenchlorid mit Ammoniak, so bildet sich Collidin in reichlicher Menge. Nach Krämer's Erklärung zerfällt diese Reaction wahrscheinlich in verschiedene Phasen, indem sich zuerst ein Condensationsproduct von 4 Atomen Kohlenstoff bildet, welches nachher mit dem Ammoniak das 8 Atome Kohlenstoff enthaltende Collidin erzeugt. Auf diese Weise läfst sich die Krämer'sche Reaction ganz auf dieselbe Weise deuten, wie die Zersetzung des Tribromallyls :

$$2\,C_3H_5Br_3 + NH_3 = N\left\{\begin{matrix}C_3H_4Br\\C_3H_4Br\\H\end{matrix}\right. + 4\,BrH;$$
Tribromallyl — Dibromallylamin

$$N\left\{\begin{matrix}C_3H_4Br\\C_3H_4Br\\H\end{matrix}\right. = NC_6H_7 + 2\,HBr;$$
Dibromallylamin — Picolin

$$2\,C_2H_4Cl_2 = C_4H_7Cl_3 + HCl;$$
Aethylidenchlorid

$$2\,C_4H_7Cl_3 + NH_3 = N\left\{\begin{matrix}C_4H_6Cl\\C_4H_6Cl\\H\end{matrix}\right. + 4\,HCl;$$

$$N\begin{cases}C_4H_8Cl\\C_4H_8Cl\\H\end{cases} = \underset{\text{Collidin}}{NC_8H_{11}} + 2HCl$$

So weit unsere Kenntnisse reichen, stimmt also die künstliche Bildung des Collidins ganz mit der des Picolins überein, so dafs es keinem Zweifel unterliegt, dafs beide Basen in eine Reihe gehören. Welche Constitution aber dieser Reihe zukommt, kann nach dem vorliegenden Material eben so wenig entschieden werden, wie diefs beim Picolin der Fall war, und man wird weitere Versuche abwarten müssen, um sich eine von Willkür freie Vorstellung von der Natur und der Bildung dieser Körper machen zu können.

III. Ueber Cinchonin-Chinolin;

von *N. Lubavin.*

Das Chinolin, welches zu dieser Untersuchung gedient hat, wurde nach der Vorschrift von Gr. Williams durch Destillation von *Cinchonin. praecip.* mit Aetznatron und Wasser dargestellt. Alle Reactionen sind mit derjenigen Portion des gereinigten Destillats, die zwischen 215 und 245° übergeht, ausgeführt worden.

Kalium und *Natrium* wirken in der Kälte nicht auf Chinolin ein. Beim Erhitzen bildet sich ein sehr unbeständiger rother Körper, es tritt aber keine Wasserstoffentwickelung ein. Wenn man nachher den Ueberschufs von Kalium wegnimmt und die Masse mit Wasser behandelt, se bekommt man einen braunen, amorphen, unlöslichen Körper, vielleicht polymeres Chinolin. Man sieht also, dafs die Reaction ganz anders verläuft, wie

mit Chinolin aus Steinkohlentheer, da Hofmann *) angiebt, dafs letzteres mit Kalium Wasserstoff entwickelt und keine Färbung giebt. Die Nichtidentität beider Chinoline war übrigens schon von Gr. Williams bemerkt **).

Von siedender *gewöhnlicher Salpetersäure* wird Chinolin nicht zersetzt. *Rauchende Salpetersäure* wirkt nicht in der Kälte; beim Erhitzen tritt eine starke Entwickelung rother Dämpfe ein. Verdünnt man darauf die Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein gelber amorpher Körper aus.

Saures chromsaures Kali und Schwefelsäure scheinen selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit aufsteigendem Kühler Chinolin nicht anzugreifen; nach dem Erkalten scheiden sich characteristische goldgelbe Nadeln von saurem chromsaurem Chinolin aus.

Concentrirte *Kalilauge* zersetzt nicht Chinolin. Schmelzendes Kali giebt damit eine grün-blaue Färbung, welche sehr unbeständig ist; sie verschwindet, unter Abscheidung eines amorphen braunen Körpers, schon beim Auflösen in Wasser, oder beim Zerfliefsen der Schmelze an der Luft. Diese Färbung, die bei längerem Erhitzen in Dunkelviolett übergeht, habe ich jedesmal bei Einwirkung von Alkalien und alkalischen Erden bekommen, wenn die Bildung von Chinolin möglich war — so aus Tribromchinolin und sulfochinolinsaurem Baryt; manchmal gelingt es, diese auch aus Cinchonin selbst zu bekommen.

Nach dieser Reihe vergeblicher oder wenig versprechender Versuche traf ich zuletzt zwei Reactionen, die mir bessere Resultate lieferten; nämlich die Einwirkung von *rauchender Schwefelsäure* und von *Brom* auf Chinolin.

---

*) Diese Annalen XLVII, 86.

**) Jahresbericht f. 1856, 376.

Sulfochinolinsäure, $C_9H_7NSO_3$.

Sie entsteht beim Erhitzen von Chinolin mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure; mit letzterer geht die Reaction leichter.

Zur Darstellung dieser Säure übergiefst man vorsichtig in einem Kolben Chinolin mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure. Bei dem Zusammentreffen des Chinolins mit Schwefelsäure erwärmt sich die Masse stark, und es bildet sich ein fester weifser Körper, der sich in einem Ueberschufs von Schwefelsäure löst. Dieses Gemisch wird einige Tage im Wasserbade erhitzt. Das Ende der Einwirkung wird dadurch erkannt, dafs ein Tropfen Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser keine Trübung mit Natronlauge giebt. Ein Theil des Chinolins bleibt aber sogar nach vierzigstündigem Erhitzen unangegriffen. Man bekommt so eine undurchsichtige braune Flüssigkeit, die merklich dicker geworden ist, als sie vor der Erhitzung war. Sie wird in eine grofse Menge Wasser gegossen und mit Barythydrat übersättigt. Man filtrirt die gelbe Flüssigkeit ab; den breiförmigen Niederschlag kocht man mit Wasser aus und vereinigt das Waschwasser mit dem Filtrat. Die Flüssigkeit wird zuerst auf freiem Feuer, dann im Wasserbade concentrirt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt, die Flüssigkeit wieder filtrirt und zuletzt bis zur Trockne eingedampft. Sulfochinolinsaurer Baryt scheidet sich dabei theils als Kruste auf der Oberfläche, theils im Wasser auf dem Boden der Abdampfschale aus. Die ausgeschiedene Substanz ist weifs, so lange sie noch feucht ist; nach vollständigem Trocknen nimmt sie eine braungelbe Farbe an. Nach dem Auswaschen der zerriebenen Masse mit kaltem Wasser nimmt sie aber wieder die weifse Farbe an. Um sie weiter zu reinigen, wurde sie in kochendem Wasser gelöst, die Flüssigkeit filtrirt

und stark eingedampft. Für die hierbei ausgeschiedene Substanz wurde die Barytbestimmung gemacht.

0,3692 Grm. der bei 120 bis 150° getrockneten Substanz gaben 0,1525 $BaSO_4$.

0,3450 Grm. der bei 120 bis 150° getrockneten Substanz, die beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge von voriger ausgeschieden war, gaben 0,1420 $BaSO_4$.

Diese Zahlen entsprechen :

Baryum	24,2	24,1 pC.

Die Formel $(C_9H_6NSO_3)_2Ba$ verlangt 24,6 pC. Ba.

Sulfochinolinsaurer Baryt kann bis zu 250° erhitzt werden ohne an Gewicht zu verlieren oder sich zu schwärzen. Er ist schwer löslich in Wasser, auch in heifsem, und scheidet sich beim Eindampfen immer amorph aus.

Um *Sulfochinolinsäure* selbst darzustellen, kann man die ursprüngliche Lösung des Barytsalzes mit Schwefelsäure genau fällen. Das gelbe saure Filtrat wird dann im Wasserbade stark concentrirt, bis die Säure auf der Oberfläche anfängt zu krystallisiren. Beim Erkalten krystallisirt eine viel gröfsere Menge aus. Die Krystalle sammelt man auf einem verstopften Trichter, wascht sie mehrmals mit kaltem Wasser und löst sie in möglichst wenig heifsem Wasser auf. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in grofsen gut ausgebildeten Krystallen aus. Die Krystalle sind fast farblos, stark lichtbrechend, glänzend, hart, luftbeständig; sie enthalten kein Krystallwasser.

0,2425 Grm. dieser krystallisirten, bei 130 bis 150° getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,4597 CO_2 und 0,0825 H_2O.

0,2380 Grm. derselben Substanz, auf dieselbe Weise verbrannt, gaben 0,4567 CO_2 und 0,0770 H_2O.

0,2977 Grm. Substanz von derselben Darstellung, nach der Methode von Carius oxydirt, gaben 0,3437 $BaSO_4$.

Diese Zahlen entsprechen :

				Für $C_9H_7NSO_3$ berechnet :
Kohlenstoff	51,6	52,3	—	51,67
Wasserstoff	3,7	3,6	—	3,35
Schwefel	—	—	15,9	15,31
Stickstoff	—	—	—	6,69
Sauerstoff	—	—	—	22,98
				100,00

Die Sulfochinolinsäure ist schwer löslich in kaltem Wasser, viel besser in heifsem; in heifsem Alkohol auch besser als in kaltem; unlöslich in Aether. Obgleich die Säure sehr wenig löslich in kaltem Wasser ist, so scheidet ihre heifse concentrirte Lösung nach vollständigem Erkalten doch zuerst Nichts aus, und erst nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation. Diese Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen, verbunden mit langsamer Auflöslichkeit, zeigt sich auch an anderen Chinolinabkömmlingen. Die wässerige Lösung der Säure röthet Lackmuspapier und treibt in der Kälte sehr langsam Kohlensäure aus kohlensaurem Baryt aus. Der so entstandene sulfochinolinsaure Baryt sieht eben so amorph aus wie der aus dem Rohproduct direct dargestellte *).

Die wässerige Lösung von Sulfochinolinsäure giebt keinen Niederschlag mit neutralem essigsaurem Blei; wenn aber zu diesem Gemisch Ammoniak zugefügt wird, so entsteht ein starker körniger weifser Niederschlag von sulfochinolinsaurem Blei, der auch mit basisch-essigsaurem Blei erhalten wird.

Mit Ammoniak neutralisirte Sulfochinolinsäure fällt nicht salpetersaures Silber; beim Stehen bildet sich aber allmälig

---

*) Ich halte es aber für möglich, dafs der ausgeschiedene sulfochinolinsaure Baryt bei sehr langem Stehen mit seiner Mutterlauge krystallisirt; da *sulfocinchoninsaurer Baryt*, der von Schützenberger als amorph beschrieben wird und der frisch dargestellt dem sulfochinolinsauren Baryt ziemlich ähnlich sieht, bei mehrwöchentlichem Verweilen in seiner Mutterlauge sich in grofse, gut ausgebildete Krystalle verwandelt. Diese Krystalle scheinen dem rhombischen System anzugehören.

ein weifser, aus dünnen seidenartigen Nadeln bestehender Niederschlag.

Die Säure ist besser löslich in concentrirter Salzsäure, als in Wasser.

Die Sulfochinolinsäure kann ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung vertragen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt die Säure unter Bräunung und verkohlt, indem sie zuerst saure Dämpfe entwickelt und nachher Chinolingeruch verbreitet. Beim Erhitzen im Proberöhrchen wird sie verkohlt, unter Bildung von Chinolin.

Beim Kochen mit gewöhnlicher oder rauchender Salpetersäure giebt sie keine gelbe Färbung und keine Gasentwickelung.

Mit schmelzendem Kalihydrat giebt Sulfochinolinsäure Dämpfe von Chinolin. Wenn die Schmelze mit Wasser behandelt wird, so scheidet sich ein unlöslicher, brauner amorpher Körper aus, der von Säuren gelöst und von Alkalien wieder gefällt wird. Beim Uebergiefsen mit Säure entwickelt die ursprüngliche Masse etwas schweflige Säure.

Sulfochinolinsäure mit überschüssigem Kalk, oder sulfochinolinsaurer Baryt mit festem Barythydrat vorsichtig erhitzt geben dieselbe blaugrüne Färbung, welche ich früher erwähnt habe, gelegentlich der Einwirkung von Kali auf Chinolin.

Erhitzt man 1 Atom Sulfochinolinsäure mit 6 Atomen Brom und etwas Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre etwa 25 Stunden im Wasserbade, so verschwindet fast alles Brom, und die Sulfochinolinsäure zersetzt sich in freie Schwefelsäure und verschiedene gebromte Chinoline. Das Product der Reaction besteht aus einer wässerigen stark sauren Flüssigkeit und einem festen gelbbraunen Körper. Die Lösung enthält freie Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure, aufserdem eine organische, beim Eindampfen krystallisirende Substanz, wahrscheinlich unzersetzte Sulfochinolinsäure. Mit Natronlauge

scheidet diese Flüssigkeit kein Chinolin aus. Das feste Product ist zweierlei : ein Theil davon ist körnig, dicht, der andere sehr locker, leicht, von hellerer Farbe. Beide sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, besser in heifsem. Die Menge des dichteren Products war gröfser als die des lockeren; sie lassen sich ziemlich gut von einander mechanisch trennen. Das dichtere Product habe ich etwas näher untersucht. Zuerst habe ich es mit Wasser gekocht, um anhaftendes Brom zu entfernen, dann in einer ungenügenden Menge von heifsem Alkohol gelöst. Beim Stehen der abgekühlten Lösung waren krystallinische Warzen ausgeschieden. Sie wurden auf's Filter gebracht, mit kaltem Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und analysirt.

0,2958 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt, lieferten 0,0312 H_2O und 0,2984 CO_2.

Diefs entspricht :

Kohlenstoff	27,5
Wasserstoff	1,09.

Die Formel von $C_9H_4Br_3N$ verlangt :

Kohlenstoff	29,5
Wasserstoff	1,09.

Die Formel von $C_9H_3Br_4N$ verlangt :

Kohlenstoff	24,5
Wasserstoff	0,67.

Die Zusammensetzung steht also in der Mitte zwischen *Tri-* und *Tetrabromchinolin*.

Die analysirte Substanz enthielt keinen Schwefel, aber viel Brom. Sie schmolz bei 147 bis 150° und war unlöslich in Wasser und Natronlauge, von letzterer wurde sie sogar beim Kochen nicht angegriffen; in concentrirter Salzsäure ist sie aber löslich und durch Verdünnen mit Wasser fällbar. Alle diese Thatsachen, besonders wenn man noch die Eigenschaften dieser Substanz mit dem unten beschriebenen Tribromchinolin vergleicht, machen es sehr wahrscheinlich, dafs

bei der Einwirkung von Brom auf Sulfochinolinsäure verschiedene gebromte Chinoline entstehen. Die Menge der Substanz war aber zu klein, um sie von einander zu trennen.

Tribromchinolin.

Flüssiges Brom reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Chinolin, oder auf die wässerige Lösung seines chlorwasserstoffsauren Salzes. Die entstehenden Producte sind aber unkrystallisirbar. Viel glatter geht die Reaction, wenn man Bromdämpfe auf Chinolin einwirken läfst. Am Besten stellt man in einen Excicator ein Uhrglas mit etwa 3 Grm. Chinolin und ein kleines Becherglas mit 6 Grm. Brom. Nimmt man gröfsere Quantitäten, so geht die Reaction schlechter. In zwei Tagen ist das Brom verschwunden. Das Chinolin hat indessen stark an Volum zugenommen und sich theils in eine dunkelrothe dicke syrupartige Masse verwandelt, theils in braune Krystalle. Dieses Product riecht stark nach Brom. Mit Wasser bildet es ein unlösliches dickes Oel, und das Wasser nimmt eine gelbe Farbe und Bromgeruch an. Mit schwefliger Säure kann man ziemlich viel Brom entfernen, aber nicht alles; eben so wenig gelingt diefs mit Natronlauge. Natronlauge scheidet auch kein Chinolin daraus. Salzsäure löst nicht dieses Bromproduct. — Aus diesem Verhalten kann man schliefsen, dafs bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Chinolin ein Bromadditionsproduct entsteht. Um Tribromchinolin daraus zu bekommen, behandelt man es mit gewöhnlichem Alkohol. In Alkohol löst sich die ganze Masse etwas amorphen Rückstand lassend mit rother Farbe. Beim Stehen dieser Lösung über Nacht scheidet sich Tribromchinolin als weifse krystallinische Masse in grofser Menge ab. Die abgegossene Mutterlauge scheidet in den folgenden Tagen eine neue Menge von Tribromchinolin ab. Diese alkoholische Flüssigkeit hat einen starken, angenehm ätherischen Geruch;

wahrscheinlich von verschiedenen Producten der Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Alkohol. Das ausgeschiedene Tribromchinolin bringt man auf das Filtrum und wascht mit kaltem Alkohol so lange aus, bis es ziemlich weifs wird. Man löst es dann in kochendem Alkohol, filtrirt heifs und läfst stehen; fast alles Tribromchinolin scheidet sich beim Erkalten aus in Form von seidenartigen, lockeren weifsen Nadeln. Falls sie noch nicht genügend weifs sind, krystallisirt man sie noch einmal aus heifsem Alkohol um. Die bei 100^0 getrocknete Substanz wurde analysirt.

0,2010 Grm. Substanz wurden mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt; sie gaben 0,2152 CO_2 und 0,0253 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:
Kohlenstoff	29,2	29,5
Wasserstoff	1,4	1,09

Die Substanz war bromhaltig.

Tribromchinolin bildet eine zarte leichte, seidenartige krystallinische Substanz. Sie schmilzt bei 173 bis 175^0 und gesteht nach dem Erkalten in langen strahlig gruppirten Nadeln. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verdampft sie vollständig nach vorherigem Schmelzen ohne Zersetzung, mit schwachem, entfernt nach Chinolin erinnerndem Geruch. Sie löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, gut in heifsem. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen sie mit Leichtigkeit auf; beim Verdünnen mit Wasser oder beim Neutralisiren mit Natron fällt sie als sehr lockere krystallinische Masse aus. Wässeriges wie alkoholisches Kali scheiden daraus kein Chinolin und sind darauf überhaupt ohne Wirkung. Salpetersaures Silber bewirkt keinen Niederschlag in ihrer alkoholischen Lösung. Silberoxyd wirkt eben so wenig auf Tribromchinolin, wie Kalilauge. Mit schmelzendem Kali giebt dieses eine blaugrüne Färbung. Von siedender concentrirter Schwefelsäure wird es nicht zersetzt.

Bei der Darstellung von Chinolin aus Cinchonin habe ich in Retortenrückständen aufser Ameisensäure, deren Bildung schon früher bekannt war, noch *Buttersäure* gefunden. Ob noch andere fette Säuren sich in diesen Rückständen finden, lasse ich vorläufig unentschieden.

Cinchonin mit der 20fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,7 und etwas amorphem Phosphor in zugeschmolzenem Rohre bis 250° erhitzt, giebt eine sehr dicke ölige Base mit besonderem characteristischem Geruch. Diese Base siedet höher als der Siedepunkt des Quecksilbers, und kann bei dieser Temperatur ohne Zersetzung überdestillirt werden. Bis jetzt gelang es mir aber nicht, diese Substanz in genügend reinem Zustand zu bekommen, um sie zu analysiren. Von ihren Eigenschaften erwähne ich nur des Verhaltens gegen Salpetersäure. Die Base löst sich in gewöhnlicher Salpetersäure in der Kälte fast farblos auf; beim Erhitzen wird diese Lösung plötzlich stark gelb, ohne dafs dabei Gasentwickelung stattfindet. Wenn man diese Flüssigkeit nachher mit Alkali behandelt, so entsteht eine scharlachrothe Emulsion; dann sammelt sich allmälig auf der Oberfläche ein dunkelrothes Oel, und die übrige Flüssigkeit wird wieder farblos.

Leider veranlassen mich meine Verhältnisse, diese Arbeit für jetzt abzubrechen, und ich mufs sie daher in diesem unvollkommenen Zustande veröffentlichen. Ich werde aber sobald ich kann das Studium der zuletzt besprochenen Base wieder aufnehmen.

Zum Schlufs spreche ich Herrn Prof. Baeyer meinen besten Dank aus, unter dessen Leitung diese Untersuchung gemacht ist.

Berlin, den 23. August 1869.

Aus den Versuchen des Herrn Lubavin geht hervor, dafs das Chinolin sich genau eben so verhält wie das Pyridin und das Picolin. Mit Brom zusammengebracht geben diese Basen zuerst ein Additionsproduct, welches durch Kali unter Abscheidung der ursprünglichen Base zersetzt wird. Erst bei längerer Einwirkung des Broms oder in höherer Temperatur entstehen Substitutionsproducte. In Folge ihrer grofsen Beständigkeit zeigen die Basen ähnliche Eigenschaften, wie das Kalihydrat; so giebt Chinolin z. B. mit Alkohol und Jod zusammengebracht nach Dr. Rellstab's Beobachtung Jodoform. Schwefelsäure wirkt auf Chinolin leichter ein wie auf Pyridin; die Wirkung auf die letztere Substanz ist aber ähnlich, da sie mit rauchender Schwefelsäure auf 250° erhitzt ebenfalls eine Sulfosäure giebt. Pyridin und Picolin geben ferner unter denselben Umständen Farbstoffe wie das Chinolin. Man erhält z. B. beim Stehenlassen einer mit Kali versetzten Lösung des Aethylpyridiniumoxydhydrats einen Farbstoff, der Seide ähnlich wie das Clavel'sche Naphtalinroth färbt und offenbar dem Cyanin aus Chinolin entspricht. Oxydationsversuche haben bis jetzt bei keiner Base Resultate gegeben, weil die dabei entstehenden Producte leichter zerstört werden, als die ursprüngliche Substanz. Wenn es hierdurch auch sehr wahrscheinlich gemacht ist, dafs das Chinolin derselben Gruppe angehört wie die Picolinbasen, so genügen unsere Kenntnisse eben so wenig wie bei diesen Basen, um die Constitution des ersteren festzustellen. Die einfachste Annahme bleibt übrigens immer noch die von Körner, dafs das Chinolin sich durch Vertretung von CH durch N eben so vom Naphtalin ableitet, wie das Pyridin vom Benzol.

Berlin, Laboratorium der Gewerbe-Academie, 4. Juni 1870.

Baeyer.

Ueber die directe Vereinigung der Allyl-Verbindungen mit Chlorjod und unterchloriger Säure;

von *L. Henry**).

Man weifs, wie leicht sich die Allyl-Verbindungen im Allgemeinen durch Addition mit je 1 Molecul Chlor, Brom u. s. w. vereinigen; dasselbe findet mit anderen äquivalenten Molecularsystemen statt, namentlich mit dem Chlorjod JCl und der unterchlorigen Säure (HO)Cl. Diese Additionserscheinungen gehören zu den am Leichtesten realisirbaren; und die sie begleitende ziemlich intensive Wärmeentwickelung zeigt selbst eine ziemlich starke Verwandtschaft an.

Unter diesen verschiedenen Umständen bilden sich Glycerin-Aether.

Chlorjod, JCl. — Man kann diesen Körper in wässeriger oder in ätherischer Lösung anwenden.

Der Allylalkohol $(C_3H_5)(HO)$ vereinigt sich mit dem Chlorjod in wässeriger Lösung um so leichter, da diese beiden Körper in Wasser löslich sind und sich also innig mit einander mischen können. Die Einwirkung ist sehr lebhaft und die Wärmeentwickelung beträchtlich; um die Intensität derselben zu mäfsigen, setzt man die Lösung des Chlorjods in kleinen Mengen zu dem mit Wasser verdünnten Allylalkohol. Es findet sofort Entfärbung statt und die beiden Flüssigkeiten beginnen sich zu mischen. Nach einiger Zeit, wenn die angewendete Menge des Alkohols ganz oder nahezu ganz umgewandelt ist, scheidet sich das Product in Form einer farblosen dicken Flüssigkeit von beträchtlichem spec. Gewicht

---

*) Compt. rend. LXX, 864.

ab. Man giebt noch unten in das Gefäfs Chlorjod, bis diese Flüssigkeit sich schwach gelb färbt.

Diese Vereinigung des Chlorjods mit dem Allylalkohol giebt zur Demonstration einer Additionserscheinung einen sehr interessanten und instructiven Vorlesungsversuch ab.

Das in solcher Art gebildete Chlorojodhydrin $(C_3H_5)(HO)JCl$ zeigt dieselben Eigenschaften, wie der von Reboul *) durch Vereinigung des Epichlorhydrins mit Jodwasserstoffsäure dargegestellte Jodchlorwasserstoffsäure-Aether des Glycerins.

Mit dem Allylbromür $(C_3H_5)Br$ giebt das Chlorjod ein Chlorobromojodhydrin $(C_3H_5)BrJCl$, wie das von mir durch die Einwirkung des Fünffach-Bromphosphors PBr_5 auf das Chlorojodhydrin $(C_3H_5)ClJ(HO)$ oder durch die des Fünffach-Chlorphosphors PCl_5 auf das Bromojodhydrin $(C_3H_5)BrJ(HO)$ erhaltene. Ich beabsichtige, auf dieses interessante Product in einer besonderen Mittheilung zurückzukommen.

Das Allylchlorür $(C_3H_5)Cl$ vereinigt sich auch leicht mit dem Chlorjod; schüttelt man es mit der wässerigen Lösung des letzteren, so senkt sich das zuerst aufschwimmende Allylchlorür bald in den unteren Theil der Flüssigkeit. Das Resultat der Vereinigung ist das Bichlorojodhydrin $(C_3H_5)Cl_2J$, welchen Körper ich auch durch Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors PCl_5 auf das Chlorojodhydrin $(C_3H_5)ClJ(HO)$ erhalten habe. — Ich erinnere hier daran, dafs dieselbe Verbindung bereits durch Simpson **) bei Behandlung des Allyljodürs $(C_3H_5)J$ mit Chlorjod erhalten worden war:

$$(C_3H_5)J + 2\,JCl = (C_3H_5)Cl_2J + J_2.$$

Dafs bei dieser Reaction eine grofse Menge Jod frei wird, complicirt die Reinigung des Productes und erschwert dieselbe.

---

*) Ann. chim. phys. [3] LX, 29 (1860) [diese Ann. Suppl.-Bd. I, 226].

**) Diese Annalen CXXXVI, 141.

Unterchlorige Säure (HO)Cl. — Das Allylbromür $(C_3H_5)Br$ vereinigt sich mit dieser Säure lebhaft und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Man schüttelt das Bromür mit der wässerigen Lösung der Säure; man mufs zur Vermeidung oxydirender Wirkungen von Zeit zu Zeit abkühlen, indem man den Kolben in Wasser eingetaucht hält. Es entsteht auf diese Art Chlorobromhydrin $(C_3H_5)BrCl(HO)$, identisch mit dem von Reboul*) durch Vereinigung der Chlorwasserstoffsäure mit Epibromhydrin $(C_3H_5)BrO$ oder der Bromwasserstoffsäure mit Epichlorhydrin $(C_3H_5)ClO$ dargestellten. — Diese Reaction geht sehr glatt vor sich.

Das Allylchlorür $(C_3H_5)Cl$ vereinigt sich auch sehr energisch mit der unterchlorigen Säure. Das Chlorür, welches zuerst auf der Lösung der Säure aufschwimmt, sinkt nach ganz kurzem Schütteln zu Boden, unter Bildung einer farblosen, sehr schweren öligen Flüssigkeit. Diese ölige Schichte ist ein Gemische von unverändert gebliebenem Allylchlorür und dem Additionsproducte desselben : dem Dichlorhydrin $(C_3H_5)Cl_2(HO)$, welches man leicht durch einige Destillationen abscheiden kann. — Das von mir erhaltene Dichlorhydrin zeigt dieselben Eigenschaften wie das aus dem Glycerin dargestellte : es ist ein ziemlich dickflüssiges Liquidum, vom spec. Gewichte 1,3699 bei $+ 9^0$; es siedet bei 175 bis 180^0. Mit Aetzkali giebt es schon bei gewöhnlicher Temperatur Epichlorhydrin.

Der Allylalkohol selbst wirkt in ziemlich intensiver Weise auf die unterchlorige Säure ein; die beiden Flüssigkeiten lassen, indem sie sich mischen, erheblich viel Wärme frei werden; das Product dieser Reaction ist wahrscheinlich Monochlorhydrin $(C_3H_5)(HO)_2Cl$.

---

*) Ann. chim. phys. [3] LX, 28 [diese Ann. Suppl.-Bd. I, 225 u. 227].

Alle in diesem Aufsatze besprochenen Körper sind analysirt worden; ich werde diese Analysen, wie auch die Einzelnheiten meiner Versuche, in einer ausführlicheren Abhandlung über die vom Glycerin sich ableitenden Verbindungen mittheilen.

Ueber Dampfdichten der Essigsäure;

von *Alex. Naumann.*

Nachstehende Versuche bezweckten die Erlangung genauerer Kenntnifs über die Ursache der abnormen und zwar zu grofsen Dichten, welche die Dämpfe aller untersuchten Flüssigkeiten in der Nähe des Siedepunkts zeigen, bis zu 30 oder 40°, der Essigsäuredampf sogar bis zu 100° über demselben. Es könnte diese Abweichung von der normalen, bei höherer Temperatur eintretenden Dichte entweder dadurch bedingt sein, dafs die wechselseitige Anziehung der Molecule in der mittleren Entfernung noch nicht verschwindend klein ist, oder dadurch, dafs in Folge der verschiedenen Bewegungszustände der einzelnen fortwährend aneinander stofsenden Molecule sich mitunter noch Gruppen der bei höherer Temperatur d. i. bei gröfserer lebendiger Kraft der Bewegung nur für sich bestehenden Molecule bilden; oder endlich dadurch, dafs die beiden aufgeführten Ursachen zusammenwirken.

Die bis jetzt über die Dichte des nicht gesättigten Essigsäuredampfs vorliegenden Versuche *) zeigen, dafs der Essigsäuredampf bei steigender Temperatur sich bedeutend stärker ausdehnt als Luft, bis ihm bei gewöhnlichem Druck gegen 250° die der Formel $C_2H_4O_2$ entsprechende normale

---

*) Cahours, diese Annalen 1845, LVI, 176; Bineau, das. 1846, LX, 158; Playfair und Wanklyn, das. 1862, CXXII, 247; Horstmann, das. 1868, Suppl.-Bd. VI, 51.

Dichte 2,08 zukommt; und dafs seine Dichte, verglichen mit derjenigen von Luft unter gleichen Umständen, bei gleichbleibender Temperatur zunimmt mit wachsendem Druck oder mit abnehmender Verdünnung durch andere Gase. Während nun Playfair und Wanklyn vermuthen, dafs der Essigsäuredampf bei niedrigen und bei höheren Temperaturen verschieden constituirt, das Molecul bei höheren Temperaturen durch $C_2H_4O_2$ (Dampfdichte 2,08), bei niedrigen durch $C_4H_8O_4$ (Dampfdichte 4,15) ausgedrückt sein möge, hält es Horstmann für wahrscheinlicher, dafs die gröfsere Dichte in der Nähe der Siedetemperatur nicht durch die Bildung von complicirteren Moleculen oder von Moleculgruppen veranlafst werde, sondern dadurch, dafs die mittlere Entfernung der Molecule in Folge von gegenseitigen Anziehungen kleiner werde, als bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in anderen Gasen, die dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze gehorchen *).

Bei der Verschiedenheit und Unbestimmtheit dieser Schlufsfolgerungen schien die Anstellung weiterer Versuche um so wünschenswerther, als das unterdefs von A. W. Hofmann **) angegebene Verfahren der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere es gestattete, verhältnifsmäfsig leicht und mit hinreichender Genauigkeit Dichtebestimmungen zu erhalten für gleiche Temperaturen bei verschiedenen Drucken, unter welchen dann auch, bei hinreichender Zahl der Bestimmungen und zweckmäfsiger Abänderung der angewandten Mengen von Essigsäure, sich solche finden mufsten für gleiche oder nahezu gleiche Essigsäuremengen in der Volumeinheit bei verschiedenen Temperaturen. Es konnte sonach der Ein-

*) Für diese Ansicht glaubt Letzterer neuerdings einen Beweisgrund zu finden in beobachteten Dichten des gesättigten Essigsäuredampfs, Ber. d. deutschen chem. Ges. 1870, 80.

**) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1868, 198.

flufs der Temperatur gesondert beobachtet werden von demjenigen der bei gleicher Temperatur durch den Druck bedingten Essigsäuremenge in der Volumeinheit.

Für die Ausführung der Versuche vermittelst des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats wurden die Temperaturen von 78, 100 und 185° durch die Dämpfe von siedendem Alkohol, Wasser und Anilin hergestellt, die Temperaturen von 110 bis 160° durch die Dämpfe von siedenden Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers; die letzteren Temperaturen bieten eine geringere Genauigkeit, weil sie sich nicht beliebig lange festhalten lassen. Die Messung der Quecksilbersäulen geschah mit einem in der Werkstätte von Staudinger und Comp. gefertigten Messingmafsstab, der zum sicheren Anlegen von winkelförmigem Querschnitt und wegen der Berührung mit Quecksilber unten mit einem kurzen eisernen Ansatz versehen war; der vom Dampf umspülte Theil der Säule wurde auf 0° reducirt, der aufserhalb desselben befindliche möglichst kurz gewählt. Ferner wurde der Spannkraft der Quecksilberdämpfe *) Rechnung getragen, dagegen die Ausdehnung des Glases nicht berücksichtigt bei der Feststellung des Dampfvolums. Mit derselben eingeführten Essigsäuremenge wurde je eine ganze Versuchsreihe ausgeführt für aufsteigende Temperaturen, nur die Bestimmung für 78° wurde nach Beendigung der Reihe vorgenommen und gröfserer Sicherheit halber gewöhnlich die zuerst angestellte Beobachtung bei 100° noch schliefslich wiederholt. In den unten folgenden Tabellen sind die derselben Versuchsreihe angehörigen Bestimmungen durch Vorsetzung desselben Buchstabens bezeichnet.

Die angewandte Essigsäure wurde aus käuflichem Eisessig, welcher einmal erstarrt in einem Schranke des Arbeitsraums

*) Gemäfs der von Regnault gegebenen Werthe, Jahresbericht für Chemie f. 1860, 40.

festblieb, in der Weise bereitet, dafs der Eisessig theilweise geschmolzen und das Flüssige abgegossen, der geschmolzene und wieder krystallisirte Rest in gleicher Weise behandelt, und der nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens schliefslich bleibende Rest zum Zweck der Einfüllung geschmolzen wurde *). Die in den Dampfdichtebestimmungs-

*) Die unterdefs von Rüdorff (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1870, 392) veröffentlichte Untersuchung über die Erstarrungstemperaturen der Essigsäure von verschiedenem Wassergehalt veranlafste mich, eine Probe angewandter Essigsäure entsprechend zu prüfen. Bei allmäliger Abkühlung der flüssigen Säure wurde das Erstarren durch eingebrachte Körnchen fester Essigsäure bei 16,2° beobachtet. Da unter diesen Umständen ganz reine Essigsäure bei 16,7°, solche von 0,005 Wassergehalt bei 15,6° zu erstarren beginnt, so betrug der Wassergehalt der untersuchten Essigsäure höchstens 0,002. Ein weniger sorgfältig gereinigter Eisessig — dessen Erstarrungstemperatur ich jedoch nicht angeben kann, da derselbe zur Zeit des Erscheinens der Rüdorff'schen Untersuchung schon weiter verarbeitet war — gab bei den ausgeführten Dampfdichtebestimmungen die in der folgenden Zusammenstellung für die überschriebenen Temperaturen in der Horizontalreihe L verzeichneten, auf Luft unter gleichen Umständen bezogenen Dichten bei den beigesetzten Drucken, während der sorgfältig gereinigte Eisessig die in der Horizontalreihe A verzeichneten Werthe lieferte. (Die Bestimmung bei 100° durfte zum Vergleich nicht mit herangezogen werden, weil unter dem bei dieser Temperatur beobachteten Druck von 429mm L einen mindestens nahezu gesättigten Dampf bildet.)

Temperatur:	110°		120°		130°		140°		185°	
	Dichte	Druck	Dichte	Druck	Dichte	Druck	Dichte	Druck	Dichte	Druck
Versuchsreihe L:	3,22	456mm	3,01	484mm	2,90	503mm	2,73	530mm	2,29	627mm
Versuchsreihe A:	3,31	411mm	3,14	432mm	2,97	455mm	2,82	477mm	2,36	565mm

Der wasserhaltigere Eisessig zeigt also trotz der im Mittel um 51mm höheren Drucke, wodurch nach den in nachfolgenden Tabellen zusammengestellten Beobachtungen die auf Luft unter gleichen Umständen bezogenen Dichten des Eisessigs wachsen, eine durchgehends im Mittel um 0,09 geringere Dichte. Hiernach

apparat eingebrachten, mit Essigsäure nahezu ganz angefüllten zugeschmolzenen Glaskügelchen sprangen unfehlbar beim Erhitzen durch Wasserdampf.

Die zunächst folgenden neun Tabellen geben die Dampfdichten der Essigsäure für je gleiche Temperaturen bei durch Anwendung verschiedener Essigsäuremengen wechselndem, in Millimetern Quecksilberhöhe angegebenem Druck; in der vierten Verticalreihe die angewandten Essigsäuremengen in Grammen, in der fünften das unmittelbar beobachtete Volum in Cubikcentimetern, weiterhin in der sechsten die zur Vermeidung vielstelliger Zahlen mit 1000 multiplicirten Quotienten der Zahlenwerthe der vierten durch die zugehörigen der fünften, d. h. die in 1 CC. enthaltenen Essigsäuremengen in Milligrammen:

I. *Dampfdichten der Essigsäure bei 78°*:

Versuchsreihe	Dichte	Druck *)	Gewicht der Essigsäure	Volum der Essigsäure	Gewicht in 1 CC.
E	3,41	164mm	0,0626 Grm.	84,5cc	0,741 Mgrm.
F	3,34	149	0,0549	83,5	0,657
G	3,26	137	0,0490	82,2	0,596
H	3,25	113	0,0380	77,3	0,491
J	3,06	80	0,0240	73,9	0,325
K	3,04	66	0,0185	69,6	0,266

darf man schliefsen, dafs auch die von Horstmann (a. a. O.) für den Druck einer Atmosphäre mit einem Eisessig von dem Schmelzpunkt 14° ausgeführten Dichtebestimmungen zu geringe Werthe ergeben haben, zu welcher Schlufsfolgerung aufserdem eine Vergleichung der von mir für niedrigere Drucke beobachteten, in nachfolgenden Tabellen zusammengestellten Werthe mit den von Horstmann für den Druck einer Atmosphäre gegebenen führt, unter Berücksichtigung des aus meinen Versuchen sich ergebenden Wachsthums der, auf Luft unter gleichen Umständen bezogenen, Dichten mit dem Drucke.

*) Der gesättigte Essigsäuredampf zeigte bei 78° eine Spannung von ungefähr 185mm.

II. *Dampfdichten der Essigsäure bei 100°* :

Versuchs-reihe	Dichte	Druck *)	Gewicht der Essigsäure	Volum der Essigsäure	Gewicht in 1 CC.
A	3,44	393,5^{mm}	0,2084 Grm.	123,5^{cc}	1,687 Mgrm.
B	3,37	342,3	0,1653	115	1,437
C	3,17	258	0,1055	104,2	1,012
D	3,12	232	0,0882	97,4	0,906
E	3,06	186	0,0626	88,3	0,709
F	3,01	168	0,0549	87,1	0,630
G	2,98	156	0,0490	85	0,577
H	2,94	130	0,0380	79,8	0,476
J	2,76	92	0,0240	75,8	0,317
K	2,66	77,7	0,0185	71,8	0,258

III. *Dampfdichten der Essigsäure bei 110°* :

Versuchs-reihe	Dichte	Druck	Gewicht der Essigsäure	Volum der Essigsäure	Gewicht in 1 CC.
A	3,31	411^{mm}	0,2084 Grm.	126,2^{cc}	1,651 Mgrm.
B	3,22	359,3	0,1653	117,6	1,406
E	2,91	197	0,0626	90	0,696
G	2,81	166,5	0,0490	82	0,598
H	2,78	138,5	0,0380	81,2	0,468
J	2,61	98,5	0,0240	76,7	0,313
K	2,49	84	0,0185	72,7	0,255

IV. *Dampfdichten der Essigsäure bei 120°* :

Versuchs-reihe	Dichte	Druck	Gewicht der Essigsäure	Volum der Essigsäure	Gewicht in 1 CC.
A	3,14	432^{mm}	0,2804 Grm.	130^{cc}	1,603 Mgrm.
B	3,06	377,5	0,1653	120,8	1,369
D	2,94	252	0,0882	100,5	0,878
E	2,75	209	0,0626	91,9	0,681
G	2,61	180	0,0490	88	0,557
H	2,60	149	0,0380	82,8	0,459
J	2,46	106	0,0240	77,8	0,308
K	2,37	89,5	0,0185	73,7	0,251

*) Der gesättigte Essigsäuredampf zeigte bei 100° eine Spannung von ungefähr 430^{mm}.

V. *Dampfdichten der Essigsäure bei 130°:*

Versuchsreihe	Dichte	Druck	Gewicht der Essigsäure	Volum der Essigsäure	Gewicht in 1 CC.
A	2,97	455mm	0,2084 Grm.	133,7cc	1,559 Mgrm.
B	2,89	398,5	0,1653	124,2	1,331
D	2,68	274	0,0882	104	0,848
E	2,61	221	0,0626	93,9	0,667
F	2,56	201	0,0549	92,6	0,594
G	2,50	188	0,0490	90,0	0,545
H	2,47	157,5	0,0380	84,4	0,450
J	2,34	112,5	0,0240	78,9	0,304
K	2,32	93	0,0185	74,3	0,249

VI. *Dampfdichten der Essigsäure bei 140°:*

Versuchsreihe	Dichte	Druck	Gewicht der Essigsäure	Volum der Essigsäure	Gewicht in 1 CC.
A	2,82	477mm	0,2084 Grm.	137,5cc	1,516 Mgrm.
B	2,75	417,5	0,1653	127,5	1,297
D	2,54	287,5	0,0882	107	0,824
E	2,50	232	0,0626	95,8	0,653
G	2,40	199	0,0490	91,2	0,537
H	2,32	168,2	0,0380	86,2	0,441
J	2,27	117,6	0,0240	79,9	0,300
K	2,24	98	0,0185	74,9	0,247

VII. *Dampfdichten der Essigsäure bei 150°:*

Versuchsreihe	Dichte	Druck	Gewicht der Essigsäure	Volum der Essigsäure	Gewicht in 1 CC.
A	2,68	498,5mm	0,2084 Grm.	141,5cc	1,473 Mgrm.
B	2,63	436,5	0,1653	131	1,262
D	2,44	300	0,0882	109,3	0,807
E	2,40	243	0,0626	97,7	0,641
G	2,29	208,2	0,0490	92,6	0,530
H	2,26	175	0,0380	87,4	0,435
K	2,16	103	0,0185	75,7	0,244

VIII. *Dampfdichten der Essigsäure bei 160°:*

Versuchsreihe	Dichte	Druck	Gewicht der Essigsäure	Volum der Essigsäure	Gewicht in 1 CC.
E	2,31	253mm	0,0626 Grm.	99,4cc	0,630 Mgrm.
J	2,11	129,2	0,0240	81,8	0,293

IX. *Dampfdichten der Essigsäure bei 185°:*

Versuchsreihe	Dichte	Druck	Gewicht der Essigsäure	Volum der Essigsäure	Gewicht in 1 CC.
A	2,36	565mm	0,2084 Grm.	154cc	1,353 Mgrm.
B	2,31	495	0,1653	142,2	1,163
C	2,25	382	0,1055	124,8	0,845
D	2,23	335	0,0882	116	0,760
E	2,22	269	0,0626	103,2	0,607
G	2,14	230	0,0490	97,7	0,502
H	2,13	191,5	0,0380	91,5	0,415
K	2,11	110,5	0,0185	78	0,237

Nach diesen Zusammenstellungen nehmen die Dichten des Essigsäuredampfs, bezogen auf Luft unter gleichen Umständen, bei gleicher Temperatur mit wachsendem Druck zu. Hieraus folgt, und eine Vergleichung der hier nicht aufgeführten Quotienten der Zahlenwerthe der sechsten Verticalreihe durch die zugehörigen der dritten lehrt unmittelbar, *dafs bei gleichbleibender Temperatur die in der Volumeinheit enthaltenen Essigsäuremengen in stärkerem Verhältnifs wachsen als die Drucke*, oder mit anderen Worten, dafs die relative Zunahme des Drucks zurückbleibt hinter der relativen Zunahme der Essigsäuremenge in der Volumeinheit.

Ueber die Ursachen des Verhaltens des Essigsäuredampfs erhält man Aufschlufs durch eine Betrachtung des Einflusses verschiedener Temperaturen bei gleichen Essigsäuremengen in der Volumeinheit. Unter den in obigen Tabellen verzeichneten Beob-

achtungen lassen sich mehrfach solche auffinden, welche gleiche oder nahezu gleiche Essigsäuremengen in der Volumeinheit zeigen bei verschiedener Temperatur, und welche zur Beurtheilung des Einflusses der letzteren auf die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogene Dichte in Folgendem zusammengestellt sind. Weiterhin sind in der 6. Verticalreihe für je 2 zusammengehörige, weil unter den Beobachtungsumständen gleiche Essigsäuremengen in der Volumeinheit zeigende, Bestimmungen die, zur Vermeidung vielstelliger Zahlen mit 1000 multiplicirten, Quotienten der Dichteunterschiede durch die Temperaturunterschiede aufgeführt, welche also den 1000fachen mittleren Unterschied der auf Luft unter gleichen Umständen bezogenen Dichten für einen Temperaturunterschied von 1° angeben:

X. *Dampfdichten der Essigsäure für je gleiche Essigsäuremengen in der Volumeinheit:*

Versuchsreihe	Gewicht der Essigsäure in 1cc	Temperatur	Dichte	Druck	$\frac{d_1 - d_2}{t_2 - t_1} . 1000$
B	1,44 Mgrm.	100°	3,37	342,3mm	13,8
A	1,47	150	2,68	498,5	
B	1,37	120	3,06	377,5	10,7
A	1,35	185	2,36	565	
D	0,848	130	2,68	274	7,8
C	0,845	185	2,25	382	
F	0,657	78	3,34	149	16,2
E	0,653	140	2,50	232	
F	0,630	100	3,01	168	11,7
E	0,630	160	2,31	253	
G	0,596	78	3,26	137	16,7
F	0,594	130	2,56	201	

Diese Zusammenstellungen lehren, *dafs die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogene Dichte des Essigsäuredampfs bei gleicher Menge des letzteren*

in der Volumeinheit für verschiedene Temperaturen verschieden ist, und zwar mit steigender Temperatur abnimmt.

Wäre der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Temperaturen aus untereinander gleichartigen Moleculen zusammengesetzt, so würde bei gleicher Essigsäuremenge in der Volumeinheit der mittlere Abstand der in gleicher Zahl vorhandenen Molecule der nämliche sein, und mithin auch der Einfluſs der gegenseitigen Anziehung der Molecule, unter der allgemein zugelassenen Voraussetzung, daſs die gegenseitige Anziehung von Moleculen, wie von Massen überhaupt, nicht durch die Geschwindigkeit derselben mitbedingt wird. Die Verschiedenheit des Drucks könnte nur bedingt sein durch die Verschiedenheit der Temperaturen, d. h. die Drucke müſsten den von -275^0 an gezählten Temperaturen, den sogenannten absoluten Temperaturen, proportional sein:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{275 + t_1}{275 + t_2} \quad \text{oder} \quad \frac{275 + t_1}{p_1} = \frac{275 + t_2}{p_2}. \qquad (1)$$

Daraus würde ferner die Gleichheit der auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogenen Dichten folgen. Denn diese berechnen sich nach der Formel:

$$d_1 = \frac{g_1 (275 + t_1)\, 760}{v_1 . 275 . p_1 . 0{,}001293} \text{ und } d_2 = \frac{g_2 (275 + t_2)\, 760}{v_2 . 275 . p_2 . 0{,}001293}, \qquad (2)$$

wo d die Dichte, g das Gewicht und v das Volum der angewandten Substanz, t die Temperatur, p den Druck bezeichnet. Nach Voraussetzung sind aber die Essigsäuremengen in der Volumeinheit gleich, d. h.

$$\frac{g_1}{v_1} = \frac{g_2}{v_2}. \qquad (3)$$

Macht man von den Gleichungen (1) und (3) für die Ausdrücke für d_1 und d_2 in (2) Gebrauch, so ergiebt sich

$$d_1 = d_2. \qquad (4)$$

Es müſsten also bei gleichen Essigsäuremengen in der Volumeinheit die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogenen Dichten für verschiedene Temperaturen

gleich grofs sein, wenn der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Temperaturen aus unter einander gleichartigen Moleculen bestünde. Da nun aber nach den in nächstvorstehender Tabelle X zusammengestellten Beobachtungswerthen bei gleichen Essigsäuremengen in der Volumeinheit die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogenen Dichten thatsächlich verschieden sind, *so kann der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Beobachtungstemperaturen nicht aus unter einander gleichartigen Moleculen zusammengesetzt sein.*

Da ferner diese Dichten bei abnehmender Temperatur zunehmen, so folgt weiter, *dafs bei niedrigeren Beobachtungstemperaturen die Zahl der Molecule, welche gleiche Essigsäuremengen bilden, eine geringere ist.* Drückt man das Molecul der Essigsäure, soweit deren Dichte eine normale ist, durch die Formel $C_2H_4O_2$ aus, so bilden sich demnach bei niedrigen Temperaturen Gruppen solcher Molecule, und mit abnehmender Temperatur nimmt die Zahl solcher Gruppen und wohl auch mitunter die Zahl der eine Gruppe zusammensetzenden Molecule zu, wodurch ein Wachsen der Dichte bedingt wird. Wie die Erniedrigung von Verdampfungstemperaturen durch Druckabnahme lehrt, trennen sich Moleculgruppen um so leichter, je geringer der auf ihnen lastende Druck ist. Es findet hierin die abnehmende, auf Luft unter gleichen Umständen bezogene Dichte bei gleicher Temperatur aber abnehmendem Druck, wie die oben mitgetheilten Tabellen sie durchgehends zeigen, eine Erklärung. Dabei bleibt jedoch nicht ausgeschlossen, *dafs auch eine mit wachsender mittlerer Entfernung sich verringernde Anziehung der Molecule in Mitwirkung kommt.* Letzteres ist um so mehr anzunehmen, als die Abnahme der Dichte nicht in der Weise erfolgt, wie diefs bei dissociationsfähigen Körpern bei steigender Temperatur der Fall ist, und auch für den Essig-

säuredampf wenigstens annähernd zu erwarten wäre, wenn das Wachsen der Dichte bei abnehmender Temperatur nur durch eine in gröfserem Mafse statthabende Bildung von Moleculgruppen veranlafst würde. Indem für den Essigsäuredampf bei abnehmendem Druck und steigender Temperatur das Zerfallen der Moleculgruppen zunimmt, macht sich durch die vermehrte Zahl der einzelnen Molecule die Anziehung in der verhältnifsmäfsig verringerten mittleren Entfernung mehr geltend, als diefs bei gleichbleibender Zahl der Molecule der Fall sein würde. Hierdurch werden die Gesetzmäfsigkeiten verwischt, welche eine reine Dissociationserscheinung *) bezeichnen, abgesehen davon, dafs diefs einigermafsen auch schon durch die Bildung verschiedener, aus verschiedener Zahl der normalen Molecule zusammengesetzter Moleculgruppen geschehen könnte. Uebrigens zeigt die Columne 6 der Tabelle X, dafs bei gleicher Essigsäuremenge in der Volumeinheit mit steigender Temperatur die Unterschiede der auf Luft unter gleichen Umständen bezogenen Dichten für gleiche Temperaturerhebungen durchgehends abnehmen.

Gleiche oder nahezu gleiche, auf Luft unter gleichen Umständen bezogene Dampfdichten der Essigsäure ergeben sich auch für verschiedene Beobachtungstemperaturen bei entsprechend verschiedenem Druck, indem mit steigender Temperatur eine Abnahme, dagegen mit steigendem Druck eine Zunahme derselben verknüpft ist. Derartige unter verschiedenen Umständen beobachtete gleiche Dichten sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

---

*) Vgl. Naumann, diese Annalen Supplbd. V, 366 und VI, 205; auch Naumann, Thermochemie, 1869, S. 55 ff.

XI. *Gleiche Dampfdichten der Essigsäure für verschiedene Temperaturen und Drucke :*

Versuchs-reihe	Dichte	Temperatur	Druck	Gewicht der Essigsäure in 1cc
F	3,34	78°	149mm	0,657 Mgrm.
B	3,37	100	342,3	1,437
D	3,12	100	232	0,906
A	3,14	120	432	1,603
J	3,06	78	80	0,325
E	3,06	100	186	0,709
B	3,06	120	377,5	1,369
G	2,81	110	166,5	0,598
A	2,82	140	477	1,516
J	2,76	100	92	0,317
E	2,75	120	209	0,681
B	2,76	140	417,5	1,297
K	2,66	100	77,7	0,256
D	2,68	130	274	0,848
A	2,68	150	498,5	1,473
J	2,61	110	98,5	0,313
G	2,61	120	180	0,557
E	2,61	130	221	0,667
B	2,68	150	436,5	1,262
K	2,49	110	84	0,255
G	2,50	130	188	0,545
E	2,50	140	232	0,658
J	2,46	120	106	0,308
H	2,47	130	157,5	0,450
D	2,44	150	300	0,807
G	2,40	140	199	0,537
E	2,40	150	243	0,642
K	2,37	120	89,5	0,251
J	2,34	130	112,5	0,304
A	2,36	185	565	1,353
K	2,32	130	93	0,249
E	2,31	160	253	0,630
B	2,31	185	495	1,163
J	2,27	140	117,3	0,300
H	2,26	150	175	0,435

Gewisse empirische Regelmäfsigkeiten in den Beziehungen zwischen Dichte, Temperatur- und Druckänderungen, welche leicht aus vorstehender Tabelle sich ableiten lassen, sind auch schon in den oben gezogenen Schlufsfolgerungen enthalten, weshalb deren besondere Hervorhebung unterbleiben mag.

Giefsen, 27. Juni 1870.

Ueber ein aromatisches Glycol;

von *E. Grimaux* *).

Es ist bis jetzt nicht gelungen, Glycole der aromatischen Reihe zu erhalten. Da die nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe dieser Reihe, welche 2 At. Brom oder Chlor zu fixiren vermögen, — mit Ausnahme des Cinnamens und des Stilbens **) — nicht bekannt sind, so läfst sich hier nicht das zur Gewinnung der Glycole der fetten Reihe dienende Verfahren in Anwendung bringen. Man mufs sich somit an die bekannten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe wenden und zusehen, ob sich nicht durch Einführung von Chlor oder Brom an die Stelle von 2 At. Wasserstoff Chlor- oder Bromverbindungen darstellen lassen, welche dem Chlorid oder Bromid des Aethylens analog sind. Aus dem Xylen,

*) Compt. rend. LXX, 1363.

**) Es ist Cannizzaro nicht gelungen, von dem Cinnamen aus ein Glycol zu erhalten. Was das Stilben betrifft, so giebt dasselbe das Hydrobenzoïn, ein dem Pinakon analoges tertiäres Glycol, welches bei Einwirkung von Oxydationsmitteln keine Säuren entstehen läfst.

$C_8H_{10} = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, z. B. läfst sich durch Behandlung mit Chlor bei der Siedetemperatur ein zweifach-gechlortes Derivat darstellen, welches $C_6H_4\begin{cases}CHCl_2\\CH_3\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}$ sein wird; das erstere ist dem Aethylidenchlorid, das zweite dem Aethylenchlorid analog. Die bis jetzt bekannten Thatsachen gestatten nicht, auf Gründe der Analogie hin zu entscheiden, ob das Chlor oder das Brom in dieselbe Methylgruppe oder aber in beide Methylgruppen substituirend eingeht; man weifs nämlich, dafs die Chlorverbindung des gechlorten Aethyls von dem Aethylidenchlorid verschieden ist, während die Chlorverbindung des gechlorten Propyls mit dem Propylenchlorid identisch ist. Die Entscheidung bleibt also der experimentalen Forschung vorbehalten.

1867 haben wir, Lauth und ich, durch Behandlung des Xylens aus Steinkohlentheer mit Chlor bei 140°, ein zweifach-gechlortes Derivat $C_8H_8Cl_2$ erhalten, dessen Untersuchung weiter zu verfolgen uns verschiedene Umstände verhindert haben. Diese Verbindung ist zum Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit geworden; die im Folgenden mitgetheilten Versuche zeigen, dafs sie durch die Formel $C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}$ auszudrücken ist, und dafs sie sich wie der zweifach-chlorwasserstoffsaure Aether eines Glycols verhält.

Diese Verbindung bildet sich aus dem gewöhnlichen Xylen nur in geringer Menge; sie leitet sich nämlich von dem Methyltoluen ab, von welchem das Xylen des Steinkohlentheers nur etwa 10 pC. enthält (Fittig).

Tollylenchlorid (zweifach-gechlortes Methyltoluen, zweifach-gechlortes Xylen), $C_8H_8Cl_2 = C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}$. — Dieser

bereits von Lauth und Grimaux*) beschriebene Körper bildet sich leicht bei der Einwirkung des Chlors auf siedendes Methyltoluen. Er entsteht auch bei der Destillation des Tollylenglycols mit einer Lösung von Chlorwasserstoffsäure und geht mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über**). — Wird dieser Körper mit seinem 30 fachen Gewichte Wasser auf 170 bis 180° erhitzt, so giebt er Chlorwasserstoffsäure und Tollylenglycol :

$$C_8H_8Cl_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + C_8H_8(OH)_2.$$

Er destillirt mit den Wasserdämpfen, wobei er gleichzeitig eine geringe Zersetzung gemäfs der vorstehenden Gleichung erleidet. Wird er in geschlossenem Gefäfse mit essigsaurem Natron erhitzt, so giebt er einfach- und zweifach-essigsauren Tollylenäther; mit benzoësaurem Natron giebt er einfach-benzoësauren Tollylenäther. Durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure wird er zu Terephtalsäure umgewandelt.

Tollylenbromid (zweifach-gebromtes Methyltoluen), $C_8H_8Br_2$***). — Man stellt es in der Art dar, dafs man zu siedendem Methyltoluen tropfenweise das 2½ fache Gewicht Brom setzt; das Ganze erstarrt bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche man mit Aether wascht, bis der Schmelzpunkt über 140° ist. Man läfst die Bromverbindung aus siedendem Alkohol umkrystallisiren. Sie ist

*) Bulletin de la société chimique VII, 233 [diese Ann. CXLV, 115].

**) Chlorbestimmung :

	gefunden	berechnet für $C_8H_8Cl_2$
Cl	40,23	40,57.

***) Analyse :

	gefunden	berechnet für $C_8H_8Br_2$
C	36,35	36,36
H	3,01	3,03.

wenig löslich in Aether, leicht löslich in Chloroform, aus welcher Lösung sie sich in rhomboïdalen Blättern abscheidet. Ihre Darstellung und Reinigung ist sehr beschwerlich, denn es bilden sich gleichzeitig ölige, die Augen furchtbar reizende Bromverbindungen. — Das Tollylenbromid schmilzt zwischen 145 und 147°. Dieselbe Verbindung wird auch leicht erhalten durch Destillation des Tollylenglycols mit einer concentrirten Lösung von Bromwasserstoffsäure; sie ist dann vollkommen rein, und nur wenn über 100° erhitzt etwas reizend. Das Tollylenbromid verhält sich gegen Wasser wie die entsprechende Chlorverbindung.

Das Xylen aus Steinkohlentheer giebt bei der Einwirkung von Brom gleichfalls Tollylenbromid; aber die Anwendung desselben ist nicht vortheilhaft.

Tollylenjodid, $C_8H_8J_2$. — Man stellt es in der Art dar, dafs man das Tollylenglycol mit einer bei 127° siedenden Lösung von Jodwasserstoffsäure während einiger Augenblicke kochen läfst. Es bildet feine Nadeln, welche nur schwierig mit Wasserdämpfen überdestilliren. Es ist wenig löslich in Aether, löslich in siedendem Alkohol und in Chloroform. An der Luft färbt es sich rasch gelb. Es schmilzt gegen 170° unter Färbung, und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Joddämpfen.

Einfach-benzoës. Tollylenäther, $C_{15}H_{14}O_3 = C_8H_8\left\{\begin{matrix}OC_7H_5O\\OH\end{matrix}\right.$ *). — Er ist sehr löslich in Alkohol und Aether, und krystallisirt in langen dünnen Nadeln, welche bei 73 bis 74° schmelzen. Er wurde in der Art dargestellt, dafs eine alkoholische

*)

	gefunden	berechnet für $C_{15}H_{14}O_3$
C	74,55	74,38
H	5,60	5,79.

Lösung von benzoësaurem Natron mit Tollylenchlorid 48 Stunden lang auf 100⁰ erhitzt, dann der Alkohol durch Destillation verjagt, der Rückstand mit alkalischem Wasser gewaschen und das ausgepreſste starre Product aus Aether umkrystallisirt wurde.

Zweifach-essigs. Tollylenäther, $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_8(C_2H_3O_2)_2$ *). — Dargestellt durch 2stündige Einwirkung von Tollylenchlorid auf eine alkoholische Lösung von essigsaurem Natron bei 150. Er ist leicht löslich in Alkohol und in Aether. Er krystallisirt bei langsamem Verdunsten seiner ätherischen Lösung in harten glänzenden, bei 47⁰ schmelzenden Blättern; er schmeckt heiſs und campherartig. Mit dem Gemische von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt liefert es Terephtalsäure. Bei der Darstellung dieses zweifach-essigsauren Aethers bildet sich eine ölige Substanz, welche der einfach-essigsaure Aether zu sein scheint, denn bei Behandlung mit Acetylchlorür bildet sie den zweifach-essigsauren Aether.

Tollylenglycol, $C_8H_8(OH)_2 = C_6H_4\begin{cases}CH_2 . OH \\ CH_2 . OH\end{cases}$ **). — Es findet sich in dem Wasser gelöst, wenn man die Chlor- oder die Bromverbindung des Tollylens mit dem 30fachen Gewichte Wasser 2 bis 3 Stunden lang auf 170 bis 180⁰ erhitzt. Ueberläſst man die wässerige Lösung dem freiwilligen Verdunsten in trockener Luft, so scheidet sie weiſse harte undurchsichtige Nadeln von Tollylenglycol aus. So darge-

---

*)

	gefunden	berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$
C	64,51	64,86
H	6,35	6,30.

**)

	gefunden	berechnet für $C_8H_{10}O_2$
C	69,27	69,56
H	7,25	7,24.

stellt hält dieser Körper noch Spuren von Chlorwasserstoffsäure zurück, welche den Gehalt desselben an Kohlenstoff zu klein sich ergeben lassen. Um ihn davon zu befreien, mufs man die wässerige Lösung concentriren, sie mit kohlensaurem Kali neutralisiren, mit Aether schütteln, diesen durch Destillation verjagen, den Rückstand mit siedendem Wasser behandeln und die Lösung der Verdunstung überlassen; so erhalten ist die Verbindung vollkommen rein.

Das Tollylenglycol schmilzt bei 112 bis 113°; es ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether; bei langsamem Verdunsten des letzteren scheidet es sich in Form glänzender Nadeln ab. Bei dem Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure wandelt es sich unmittelbar zu Tollylenchlorid um. Gegen Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure verhält es sich in derselben Weise unter Bildung von Tollylenbromid und Tollylenjodid. Bei der Oxydation mittelst zweifach-chromsauren Kali's und Schwefelsäure liefert es Terephtalsäure, eben so wie das Aethylenglycol Oxalsäure liefert.

Condensirte Glycole *). — Erhitzt man die Chlor- oder die Bromverbindung des Tollylens mit Wasser auf 200° und darüber, so erhält man nicht das Glycol, sondern gelbe amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Massen, welche den Polyäthylenalkoholen analoge Verbindungen zu sein scheinen. Eines dieser Producte, welches bei 275° noch nicht geschmolzen war, hat bei der Analyse Zahlen ergeben, welche sich der Zusammensetzung eines condensirten Tollylenoxyds nähern.

Diese Arbeit ist in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

---

*)

	gefunden	berechnet für n C_8H_8O
C	81,11	80,00
H	6,38	6,66.

Ueber das Nilwasser;

von *O. Popp.*

Während meines Aufenthaltes in Aegypten wurde ich von dem Leibarzt des Prinzen Halim, Herrn Dr. Zagiel, veranlafst, das Nilwasser zu analysiren. Mir wurde die Ausführung der Analyse dadurch erleichtert, dafs mir das Privatlaboratorium des Prinzen Halim ganz zur Verfügung stand, und ich sonach die Untersuchung an Ort und Stelle ausführen konnte, was für das Nilwasser von Wichtigkeit ist, da dasselbe wegen seines hohen Gehaltes an organischer Materie und seines Reichthums an Silicaten durch einen eventuellen Transport wesentliche Veränderungen in seiner Zusammensetzung erleiden kann.

Der Nil, eingeschlossen von der arabischen und lybischen Gebirgskette, nimmt eine Breite von 300 bis 400 Meter ein bei einer Länge von etwa 4200 Kilometer.

Das Nilwasser besitzt im normalen Zustande, d. h. wenn der Flufs in sein gewöhnliches Bett zurückgetreten ist, eine trübe, bräunlichgelbe Farbe, welche von aufgeschwemmtem eisenoxydhaltigem Thon herrührt; letzterer bildet in Verbindung mit organischer Materie den Nilschlamm, woraus die ganze cultivirbare Bodenschicht des Nilthales gebildet ist. Die Temperatur des Nilwassers differirt nur um 2 bis 3 Grade von der äufseren Lufttemperatur.

Das zur Analyse bestimmte Nilwasser wurde etwa zwei Stunden stromabwärts von Cairo am Fufse des Palais von Choubrah geschöpft, war also von zufälligen Effluvien der orientalen Capitale nicht beeinflufst. Dasselbe wurde zwei Tage der Ruhe überlassen, um die suspendirten Theile absetzen zu lassen, und dann filtrirt. Das filtrirte Nilwasser besafs noch eine opalisirende Farbe, welche selbst nach wie-

derholtem Filtriren nicht verschwand. Wurde das filtrirte Wasser noch längere Zeit sich selbst überlassen, so setzten sich später flockige Sedimente ab, welche aus Kieselsäure bestanden, gemengt mit etwas organischer Materie, Kalk- und Magnesiasalzen. Das Nilwasser kann in der That als eine in beständiger Zersetzung begriffene Flüssigkeit betrachtet werden, ein Verhalten, worauf theilweise die hohe Fruchtbarkeit desselben bei seinem periodischen Verweilen auf der Ackererde während der Ueberschwemmungen beruht, unterstützt durch die eminente Absorptionsfähigkeit des Bodens selbst für die in Lösung befindlichen Substanzen.

Das zur Analyse bestimmte filtrirte Wasser wurde in Platinschalen im Wasserbade abgedampft und bei 100° getrocknet. 10 Liter Wasser auf diese Weise abgedampft gaben 1,431 Grm. Abdampfrückstand; 5 Liter in derselben Weise behandelt gaben 0,7045 Grm. Rückstand. Hieraus ergiebt sich als Mittel pro Liter 0,142 Grm. feste Bestandtheile; in 100 Th. filtrirten Wassers sind enthalten 0,0142 Grm. feste Bestandtheile.

Die Methode der Analyse war die gewöhnliche und allgemein übliche; die directen Resultate der Analyse waren folgende :

	Procentische Zusammensetzung des Abdampfrückstandes	In einem Liter sind enthalten :
Kohlensäure	22,155	0,03146 Grm.
Schwefelsäure	2,755	0,00390 "
Kieselsäure	14,150	0,02010 "
Phosphorsäure	0,379	0,00054 "
Chlor	2,372	0,00337 "
Eisenoxyd	2,227	0,00316 "
Kalk	15,640	0,02220 "
Magnesia	10,332	0,01467 "
Natron	14,852	0,02110 "
Kali	3,300	0,00468 "
Organ. Materie u. Ammoniaksalze	12,025	0,01720 "
	100,187	feste Bestandth. 0,14238 Grm.

Von Salpetersäure enthielt der Abdampfrückstand nur sehr geringe Mengen; Spuren von Arsen waren ebenfalls vorhanden, jedoch nur durch den Marsh'schen Apparat erkennbar.

Nach Vertheilung der Basen auf die Säuren ergaben sich folgende Verhältnisse der im Nilwasser eventuell vorhandenen salzartigen Verbindungen.

	Procentische Zusammensetzung des Abdampfrückstandes :	In einem Liter des Wassers waren enthalten :
Kieselsaures Natron	25,15	0,03572 Grm.
Kieselsaures Kali	5,40	0,00767 „
Kohlensaurer Kalk	24,21	0,03438 „
Kohlensaure Magnesia	21,70	0,03081 „
Schwefelsaurer Kalk	4,68	0,00665 „
Chlornatrium	3,91	0,00555 „
Eisenoxyd	2,235	0,00317 „
Organ. Materie u. s. w.	12,125	0,01722 „
Phosphorsaurer Kalk	0,53	0,00075 „
	99,94	feste Bestandtheile 0,1419 Grm.

Wenn man den jährlichen Wasserdebit des Nils in abgerundeter Zahl zu 55,000 Millionen Cubikmeter annimmt, so ergeben sich colossale Ziffern für die im Wasser gelösten Substanzen, welche jährlich dem ägyptischen Boden entführt und dem Mittelmeere zugeführt werden.

Die Frage : hat der Nil die angeführte Zusammensetzung schon an seiner Quelle, oder nimmt er dieselbe erst bei seinem absteigenden Laufe durch das Nilthal an, kann wohl mit aller Wahrscheinlichkeit dahin beantwortet werden, dafs es hauptsächlich die Katarakte sind, welche ihm die Bestandtheile liefern. Die Katarakte, welche aus primitiven Gesteinen, besonders Granit und Syenit gebildete Felsenbänke sind, werden durch die reibenden Wassermassen zersetzt, theilweise gelöst, theils suspendirt von denselben mit fort-

geschwemmt; die im Nilwasser gelösten Silicate mit dem Nilschlamm sind Zersetzungsproducte der Kataraktmassen.

Was die smaragdgrüne Farbe des Nilwassers während der Ueberschwemmungen betrifft, so ist wohl kein Zweifel mehr, dafs dieselbe einem Gehalt an Chlorophyll zukommt. Durch die torrentiellen Regen wird die üppige Vegetation der Tropengegend fortgeschwemmt; bei dem Uebergange über die Katarakte werden die Pflanzentheile zerrieben, die Chlorophyllkörnchen aus den Zellen frei gemacht, und bilden dann, vermischt mit den extractiven Materien, die eigenthümlich smaragdgrüne Farbe, welche das Nilwasser während dieser Periode annimmt. Die Beobachtung unter dem Mikroscop läfst leicht die Chlorophyllkörnchen erkennen.

Aus der oben angeführten Zusammensetzung des Nilwassers ist die befruchtende Eigenschaft desselben für Culturpflanzen, besonders für Cerealien, ersichtlich. Der Nil ist in der That ein natürlicher Dünger, welcher periodisch der ägyptischen Ackererde die für die Culturgewächse unentbehrlichen Bestandtheile restituirt, welche ihr durch die jährliche Ernte entzogen werden. Der Nil ist die befruchtende Ader, welcher Aegypten Fruchtbarkeit und Leben verdankt.

Wenn die Getreideproduction heute nicht mehr auf der Höhe steht wie früher, wo Aegypten die Kornkammer Griechenlands und Roms war, so liegt dieses wohl mehr in einer mangelhaften Irrigation, als in einer Abnahme der befruchtenden Eigenschaften des Nilwassers.

Was die Constitution des Nilschlamms betrifft, so besteht derselbe aus einem sehr eisenoxydhaltigen Thon, dem beträchtliche Mengen organischer Materie beigemengt sind. Die Zusammensetzung des Schlamms kann variiren je nach den verschiedenen Regionen des Nilthales. So ergab die

Untersuchung verschiedener Schlammsorten folgende Zusammensetzung :

	Nilschlamm		
	von Soudan	von Theben	von Cairo
Eisenoxyd	11,95 pC.	10,52 pC.	7,55 pC.
Organ. Materie	14,85 „	13,55 „	12,85 „
Kalk	2,64 „	2,41 „	nicht bestimmt
Magnesia	1,85 „	1,63 „	nicht bestimmt
Lösliche Kieselsäure	5,50 „	4,85 „	nicht bestimmt
Thon und Wasser	62,30 „	— „	— „

In allen Nilschlammsorten liefsen sich deutlich Glimmerpartikelchen erkennen, besonders in dem von Ober-Aegypten. Die Mengen des Eisenoxyds und der organischen Materie nehmen in dem Mafse ab, als man den Flufs stromabwärts verfolgt, sowie die des Sandes zunimmt, je mehr man sich dem Delta nähert.

So wie klimatologisch kann man auch agronomisch das Nilthal Aegypten in drei Regionen : Ober-, Mittel- und Unter-Aegypten oder das Delta eintheilen.

Ueber die ägyptische Trona;

von *Demselben.*

Die ägyptische Trona besteht bekanntlich aus Natronsesquicarbonat, welchem schwefelsaures Natron und Chlornatrium beigemengt ist. Die relativen Verhältnisse dieser Bestandtheile können jedoch sehr variiren, so dafs es Trona giebt, worin das Sesquicarbonat bedeutend vorwiegt, zuweilen fast ganz daraus besteht, dann wieder solche, worin das Chlornatrium und das schwefelsaure Natron bedeutend dominiren.

Ich hatte Gelegenheit verschiedene Tronasorten in Aegypten selbst zu untersuchen, welche unter dem Namen Nitrum oder auch Nitre im Verkehr gingen, jedoch keine Spur von Salpeter enthielten. Drei dieser Trona habe ich jetzt näher untersucht. Dieselben stellten fast zolldicke Salzkrusten dar, von ausgesprochen krystallinischem Gefüge, und waren mit einer weifsen Verwitterungsrinde bedeckt.

Die Analyse ergab folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.
Kohlensäure	33,15 pC.	16,55 pC.	13,5 pC.
Schwefelsäure	1,65	13,53	37,56
Chlor	5,11	20,25	1,58
Natron	36,34	43,68	43,10
Kalk	0,55	Spuren	—
Wasser	22,50	8,87	4,05
Unlösliche Stoffe	1,65	1,35	0,40
	100,95	104,23*)	100,19.

Nach Vertheilung der Basen auf die Säuren ergeben sich folgende Verbindungsverhältnisse :

	I.	II.	III.
Natronsesquicarbonat	64,3 pC.	32,2 pC.	26,15 pC.
Schwefelsaures Natron	1,5	24	66,66
Chlornatrium	8,4	33,3	2,63
Schwefelsaurer Kalk	1,3	—	—
Wasser	22,5	8,87	4,05
Unlösliche Stoffe	1,65	1,35	0,40
	99,65	99,72	99,89.

Die Trona Nr. I war ein Aggregat kleiner prismatischer durchsichtiger Krystalle, deren Prismen sehr deutlich erkennbar waren. Vergleicht man in dieser Trona das Verhältnifs des Sesquicarbonats zum Wasser, so ergiebt sich

*) Das bedeutende Plus in der procentischen Zusammensetzung beruht darauf, dafs das dem Chlornatrium entsprechende Natrium als Natron berechnet ist.

eine einfache Beziehung derselben zu einander, und läfst sich das Sesquicarbonat als ein wasserhaltiges Salz ansehen, welches der Formel $Na_4C_3O_8 + 4$ aq. entspricht; die Analyse ergab 22,5 pC. Wasser, die Theorie verlangt 22,1 pC. Dasselbe würde dem künstlich dargestellten vollständig entsprechen, mit dem es auch in Krystallform übereinstimmt.

Trona Nr. II war eine krystallinische Salzkruste, worin die einzelnen Prismen jedoch weniger gut erkennbar waren.

Trona Nr. III stellte eine derb krystallinische Salzmasse dar, worin die einzelnen Krystallindividuen nicht unterscheidbar waren.

Das schwefelsaure Natron mufs in der ägyptischen Trona als wasserfreies Salz angenommen werden. Ein ähnliches Vorkommen des wasserfreien Sulfats ist bereits von Abich durch die Analysen der Salzkrusten der Araxesebene aus dem Mangel an Krystallwasser erwiesen.

Was die Bildungsweise der Trona betrifft, so läfst sich hierüber bis jetzt Nichts mit Gewifsheit angeben. Immer sind jedoch die Bildungsstätten Seen und Lachen, welche früher wahrscheinlich mit dem Meere in irgend einer Verbindung gestanden haben und reich an Kochsalz und schwefelsaurem Natron sind; so die ägyptischen Natronseen im Delta. Auf welche Weise aber das Kochsalz in Carbonat übergeführt wird, und wie das Vorkommen des schwefelsauren Natrons zu erklären ist, hat in directer Weise noch nicht erklärt werden können.

Schon Berthollet machte die interessante Beobachtung, dafs in den Natronseen auf der einen Seite Kochsalz und auf einer anderen Soda sich bildet, und bemerkte hierzu, dafs zur Bildung dieser beiden Verbindungen die Gegenwart von kohlensaurem Kalk, Chlornatrium und eine gewisse Wärme genügend sei.

Stehen die Natronseen mit dem Nil in irgend einer Weise in Verbindung, was bei den periodischen Ueberschwemmungen wahrscheinlich ist, so sind dann alle Momente gegeben, um eine solche Umsetzung zu erklären und die Bildung der Soda und des Sesquicarbonats zu veranlassen.

Auffallend ist, dafs die Producte der Natronseen bis jetzt so wenig Beachtung gefunden haben, denn ihre Ausbeutung ist sehr gering *).

Ueber die Zusammensetzung der Excremente von ägyptischen Fledermäusen;

von *Demselben.*

Wenn Aegypten durch seine subtrope Hitze, durch die beständige Klarheit seines nächtlichen Himmels zum Aufenthalt von Fledermäusen sehr geeignet ist, so sind ebenso die vielen unterirdischen Gewölbe, früher Todtengrüfte, und die jetzt zu Ruinen zerfallenen Tempel, welche man häufig an den Ufern des Nils antrifft, gesuchte Zufluchtsstätten dieser Thiere.

Aegypten ist sehr reich an Repräsentanten dieser eigenthümlichen Familie, so dafs schon Geoffroy-Saint-Hilaire acht verschiedene Genus davon aufgestellt hat.

Die Excremente dieser Fledermäuse, welche ich Gelegenheit hatte zu untersuchen, waren in einer Höhle gefun-

*) Nach Prof. Brugsch befinden sich auf dem linken Ufer des Nils, nicht weit von Kahira, sechs Natronseen, auf deren Boden sich das Salz in Krusten absetzt, die mit eisernen Barren in grofsen Stücken ausgebrochen und dann an der Sonne getrocknet werden. *F. W.*

den, welche von diesen Thieren besucht wurde und wo sie sich stalaktitenartig angehäuft hatten. Sie bildeten schwach gedrehte, höckerige, stellenweise cavernöse Stücken, von schwach wachsgelber Farbe und ausgesprochen krystallinischer Structur. Die Substanz war leicht und fast vollständig in Wasser löslich, ebenso löste sie sich zum gröfsten Theil in Alkohol; die wässerige Lösung besafs einen schwach bitteren und kühlenden Geschmack und reagirte deutlich sauer. Die saure Reaction der frisch bereiteten Lösung ging nach einigen Tagen in eine alkalische über, eine deutliche Ammoniakbildung war wahrnehmbar und es schieden sich später schleimige Sedimente aus. Die frisch bereitete Lösung mit Magnesiamilch gekocht entwickelte kein Ammoniak; bei anhaltendem Kochen mit Aetzalkalien trat starke Ammoniakentwickelung auf, welche durch Einwirkung des Alkali's auf die Substanz erzeugt sein mufste. Die nicht zu verdünnte Lösung der Substanz wurde von Salpetersäure, Oxalsäure und einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt. Bei mäfsigem Erhitzen der trockenen Substanz auf Platinblech schmolz dieselbe, bräunte sich unter Ammoniakentwickelung und hinterliefs einen geringen unverbrennlichen geschmolzenen Rückstand, der sich als ein Natronsalz erwies.

Die Stickstoffbestimmung ergab als Mittel mehrerer Analysen einen Gehalt von 37,2 pC. Dieser hohe Stickstoffgehalt, sowie das Gesammtverhalten der Substanz zu Reagentien liefs dieselbe als fast reinen Harnstoff ansehen. Die nähere Untersuchung der Excremente habe ich im Laboratorium des Herrn Prof. Wöhler ausgeführt und hat dieselbe zu folgenden Resultaten geführt :

Die Isolirung des Harnstoffs geschah durch fractionirtes Behandeln der Substanz mit absolutem Alkohol in der Wärme, wodurch derselbe leicht und vollständig gelöst, und beim

Erkalten der Lösung, theils bei weiterem Abdampfen der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure erhalten wurde. Der im Alkohol nicht gelöste Theil bestand fast nur aus phosphorsaurem Natron, gemengt mit etwas Kreatin und Harnsäure. Die wässerige Lösung dieses in Alkohol unlöslichen Rückstandes gab bei langsamem Verdampfen über Schwefelsäure das Kreatin in deutlichen Prismen, die fächerartig mit einander verbunden waren, scharf getrennt von den rhombischen Krystallen des phosphorsauren Natrons. Letzteres war nur gemengt mit etwas Harnsäure, welche zur Bildung von saurem phosphorsaurem Natron Veranlassung gab und so die Ursache der sauren Reaction der frisch bereiteten Lösung der Excremente war.

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile geschah folgendermafsen. Die Bestimmung des Harnstoffs geschah nach der Liebig'schen Methode durch Fällen mit salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, nachdem vorher die Phosphorsäure mit Barytmischung eliminirt worden. Das Mittel mehrerer Bestimmungen ergab den Gehalt an Harnstoff zu 77,8 pC. Das Kreatin wurde in concentrirter alkoholischer Lösung mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Chlorzink gefällt und das Kreatinchlorzink bei 100° getrocknet. 1 Grm. der Substanz gab 0,0385 Grm. Kreatinchlorzink, entsprechend 0,0255 Grm. Kreatin = 2,55 pC. Die Harnsäurebestimmung geschah in der Weise, dafs man die wässerige Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure fallen liefs, wobei sich die Harnsäure nach längerem Stehen krystallinisch ausschied, welche dann bei 100° getrocknet wurde. 1 Grm. der Substanz gab 0,0125 Grm. Harnsäure = 1,25 pC.

Die Bestimmung der Phosphorsäure wurde als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ausgeführt. 0,615 Grm. Substanz gaben geglüht 0,0755 Grm. pyrophosphorsaures Natron. Dasselbe gelöst und mit Magnesiamixtur gefällt gab 0,0655 Grm.

pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0419 Grm. Phosphorsäure = 6,81 pC. PO_5, und 0,0345 Grm. Natron = 5,61 pC. Beide würden mit 1 Aeq. Wasser 13,45 pC. phosphorsaures Natron = $2NaO$, HO, PO_5 constituiren.

Bei 100° getrocknet verlor die Substanz Wasser. 0,642 Grm. ergaben einen Gewichtsverlust beim Trocknen im Luftbade von 0,0235 Grm. = 3,66 pC. Wasser.

Bei dem Behandeln der Substanz mit Wasser blieb ein ganz geringer Rückstand, der aufser etwas mechanisch beigemengter Kieselsäure (Sand) noch Spuren einer organischen Materie beigemengt enthielt, deren Natur ich nicht mit Entschiedenheit habe nachweisen können, die ihrem Verhalten zu Salpetersäure nach als Xanthin betrachtet werden kann. Dieselbe löste sich beim Erwärmen in Salpetersäure ohne Gasentwickelung; diese Lösung hinterliefs beim vorsichtigen Verdunsten einen gelben Rückstand, der sich nicht in Wasser, wohl aber in Aetzkali mit rothgelber Farbe löste, dagegen bei Behandlung mit Ammoniak nicht purpurroth wurde. Diese Reactionen characterisiren diese in Wasser unlösliche Materie als Xanthin; leider erlaubte die geringe Menge es nicht, dasselbe weiter zu constatiren. 2 Grm. der Substanz gaben 0,0115 Grm. bei 100° getrockneten unlöslichen Rückstand = 0,575 pC.

Aus diesen Daten ergiebt sich die procentische Zusammensetzung der Excremente als folgende:

Harnstoff	77,80	pC.
Harnsäure	1,25	"
Kreatin	2,55	"
Phosphorsaures Natron ($2NaO$, HO, PO_5)	13,45	"
Wasser bei 100° eliminirbar	3,66	"
In Wasser unlöslicher Rückstand	0,575	"
	99,285	

Wie schon im Eingange der Abhandlung erwähnt, enthielt die Substanz kein Ammoniak präformirt, und müssen die Spuren, die bei der Destillation mit alkalisch gemachtem

Wasser erhalten wurden, als Zersetzungsproduct des Harnstoffs betrachtet werden. Dafs das Kreatin wirklich als solches und nicht als Kreatinin in den Excrementen enthalten war, dafür spricht die angegebene ganz characteristische Krystallform desselben und seine Unlöslichkeit in Alkohol.

Durch die Zusammensetzung der Excretionen, besonders durch den hohen Gehalt derselben an Harnstoff, schliefst sich die Familie der Fledermäuse den höheren Säugethieren eng an, und wird dadurch ihre systematische Verwandtschaft chemisch bestätigt *).

Laboratorium Göttingen, den 1. Juli 1870.

Untersuchungen über neue Derivate des Triäthylphosphins;

von *A. Cahours* und *H. Gal* **).

Wir haben in einer vorhergehenden Mittheilung gezeigt, dafs bei der wechselseitigen Einwirkung des Platinchlorids und des Triäthylphosphins eine Verbindung von der Formel $P(C_4H_5)_3$, PtCl entsteht, welche in der Reihe der Phosphine das dem grünen Magnus'schen Salz entsprechende Glied repräsentirt. Diese Verbindung, welche sich aus ihrer alkoholischen Lösung in langen undurchsichtigen schwefelgelben Prismen und aus ihrer ätherischen Lösung in grofsen durchsichtigen bernsteingelben Prismen ausscheidet, schmilzt bei 150° und wird bei 250° noch nicht verändert. Ihr specifisches Gewicht ist = 1,50 bei 10°.

---

*) Diese Fledermaus-Excremente kommen jetzt schon als Dünger in dem Handel vor. *F. W.*

**) Compt. rend. LXX, 1380.

Wird eine alkoholische Lösung dieser Substanz in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt, so scheidet dieselbe deutliche glänzende Krystalle der isomeren weifsen Verbindung aus. Wir haben constatirt, dafs unter diesen Umständen die Umwandlung eine vollständige war.

Die gelben Krystalle, welche in reinem Wasser unlöslich sind, lösen sich in dieser Flüssigkeit, wenn man sie mit derselben nach vorgängigem Zusatze von Triäthylphosphin zum Kochen erhitzt. Die farblose Lösung giebt rasch eingedampft farblose prismatische Krystalle, welche sofort nach ihrer Bildung der Analyse unterworfen, Zahlen ergaben, die zu der Formel $[P(C_4H_5)_3]_2$, PtCl führen. Diese Verbindung, welche dem Reiset'schen Salze $(NH_3)_2PtCl$ entspricht, giebt mit der Zeit von selbst 1 Aeq. Triäthylphosphin ab und läfst wieder $P(C_4H_5)_3$, PtCl, in Form der weifsen Modification, entstehen.

Diese Umwandlung geht sehr rasch vor sich, wenn man die Verbindung bei 100° erhält, welche Erscheinung der von dem Reiset'schen Salze gezeigten ganz ähnlich ist, das unter dem Einflusse der Hitze sich zu Ammoniak und einer mit dem Magnus'schen Salz isomeren Verbindung spaltet.

Die Lösung der vorhergehenden Verbindung giebt mit den Silbersalzen (dem schwefelsauren, salpetersauren, essigsauren Salze u. a.) einen Niederschlag, unter Bildung der entsprechenden Salze.

Mit feuchtem Silberoxyd behandelt, giebt sie eine stark basische Flüssigkeit, welche bei Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure wieder die Verbindung $[P(C_4H_5)_3]_2$, PtCl bildet.

Setzt man zu dieser Flüssigkeit eine Lösung von Platinchlorid, so entsteht ein kastanienbrauner Niederschlag, welcher sich auch in kochendem Alkohol nur in geringer Menge

löst und sich bei allmäligem Erkalten dieser Lösung in sehr deutlichen braunen Krystallen ausscheidet. Unter einer Glocke neben Schwefelsäure getrocknet ergaben diese Krystalle Zahlen, welche der Formel $[P(C_4H_5)_3]_2$, PtCl, $PtCl_2$ entsprechen:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	27,1	26,9
Wasserstoff	5,6	5,5
Chlor	18,8	19,7.

Die Thatsachen, welche wir kennen gelehrt haben, ergeben also, dafs das Triäthylphosphin, nach der Art des Ammoniaks, durch seine Vereinigung mit dem Platinchlorür zwei Verbindungen bilden kann, welche in deutlichster Weise dem Magnus'schen und dem Reiset'schen Salze entsprechen. Eben so wie das Reiset'sche Salz bei dem Erhitzen die Hälfte des in ihm enthaltenen Ammoniaks verliert, um eine mit dem Magnus'schen Salz isomere Verbindung entstehen zu lassen, läfst auch die von dem Triäthylamin gebildete correspondirende Verbindung unter ähnlichen Umständen die weifse, mit dem gelben Salz isomere Verbindung als Rückstand.

Wendet man statt der Platinchloridlösung eine Lösung von Goldchlorid an, so erhält man einen schön gelben krystallinischen Niederschlag. Letzterer, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, ergab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel $[P(C_4H_5)_3]_2$, PtCl, Au_2Cl_3 führen.

Das Palladiumchlorür verhält sich gegen das Triäthylphosphin in derselben Weise, wie das Platinchlorür. Man beobachtet das Auftreten ähnlicher Erscheinungen, und man erhält schliefslich ein gelbes Salz, das unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol ist, aus welcher Lösung es sich bei dem Erkalten derselben in prächtigen schwefelgelben Prismen ausscheidet. Aether löst es in geringer Menge und

scheidet es bei freiwilligem Verdunsten in dicken durchsichtigen bernsteingelben Prismen aus. Die bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen stimmen zu der Formel $P(C_4H_5)_3$, PdCl :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	34,51	34,40	34,83
Wasserstoff	7,21	7,34	7,25
Chlor	17,03		17,18.

Das Palladiumsalz ist unlöslich in reinem Wasser, aber es löst sich leicht in Wasser, welchem Triäthylphosphin zugesetzt ist. Diese Lösung, welche farblos ist, bildet kein Platinchlorid-Doppelsalz. Verdunsten oder Sieden der Flüssigkeit, wobei Triäthylphosphin austritt, läfst das Palladiumsalz ganz unverändert sich ausscheiden. Es tritt also hier nichts dem Aehnliches ein, was man für das gelbe Platinsalz beobachtet, welches unter denselben Umständen sich zu einer isomeren Verbindung umwandelt.

Setzt man Triäthylphosphin zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von Goldchlorid, so wird die Farbe der Flüssigkeit allmälig blasser und zuletzt verschwindet sie ganz. Erhält man das Gemische der Substanzen während einigen Minuten bei einer 100° nahe kommenden Temperatur und setzt dann Wasser hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit und läfst dann einen weifsen krystallinischen Niederschlag sich ausscheiden. Wird letzterer wieder in Alkohol gelöst, so scheidet er sich bei dem Verdampfen in der Form schöner langer farbloser Prismen aus. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde der Formel $P(C_4H_5)_3$, Au_2Cl gemäfs gefunden :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	20,1	20,4
Wasserstoff	4,4	4,5
Gold	56,1	56,6
Chlor	9,8	10,0.

Es würde also unter diesen Umständen, wie bei der Einwirkung auf Platinchlorid, eine Reductionserscheinung statthaben zugleich mit der Bildung einer dem gelben Platinsalz ähnlichen Verbindung. Wir sind jetzt noch mit der Untersuchung dieser Verbindung weiter beschäftigt, welche uns ein gewisses Interesse darzubieten scheint.

Ueber Ccollpa;

von *Friedrich Schickendantz.*

Die Flüsse der Cordillere auf dieser, der östlichen Abdachung, entspringen theils granitischen — metamorphischen — Gesteinen, theils den Schichten secundärer Formationen, durchbrechen in ihrem Laufe die Geröllablagerungen, die bis in die höchsten Schluchten hinaufgehen, und breiten sich da, wo es die Thalweite gestattet, in breiten Betten aus, wenn sie im Sommer zu gewaltigen Strömen anschwellen. Im Winter, wo die Flüsse seichter gehen, bilden sich auf den trockenen Stellen der Betten verschiedene Efflorescenzen, zu welchen die gehört, deren Analyse in Nachstehendem gegeben ist. Ich sammelte sie vor nun vier Jahren in dem Rio de Hualfin *), einem Flusse, der aus den unerforschten Höhen der Sierra de Gulampajá kommt und bei Hualfin durch Schichten eines röthlichen Grauwackensandsteins und durch Hügel bricht, welche Gerölle vulkanischer Gesteine enthalten. Diese Ausblühungen werden von den Bewohnern des Thales Ccollpa (sprich Koichpa) genannt und zum Waschen und zur Berei-

*) Ueber die Topographie dieser Gegend siehe Petermann's geographische Mittheilungen VI, 1868.

tung von Seife benutzt. Dieses Salz stellt ein weifses Pulver dar, welches unter dem Mikroscop körnig-krystallinisch erscheint. Die vor vier Jahren gesammelte Substanz, welche ich in einem mit Kork verschlossenen Glase aufbewahrte, bestand der Hauptsache nach aus zweifach-gewässertem kohlensaurem Natron : $Na_2CO_3 + 2 H_2O$.

Analytische Belege :

3,6099 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bei 150° C. 0,7753 Grm. = 21,475 pC. Wasser Der Rückstand in Wasser gelöst gab ein Sediment, welches bestand aus 0,1932 Grm. Thon und Sand = 5,352 pC. Organische Substanz 0,020 Grm. = 0,554 pC.

100 CC. der auf 500 CC. verdünnten Lösung ergaben 0,1743 Grm. Kohlensäure = 24,142 pC.

Aus 200 CC. wurden 0,558 Chlorsilber erhalten, entsprechend 3,827 pC. Chlor; dieselben 200 CC. gaben, nach dem Ausfällen des Silbers und der Spuren von Magnesia (und Kalk), 1,1514 Grm. Chloralkalien, worin 0,0051 Chlorkalium (0,0311 Kaliumplatinchlorid). Nach Abzug des dem obigen Chlor entsprechenden Chlornatriums bleiben, auf die 500 CC. der Lösung berechnet, 2,6274 Chlornatrium, entsprechend 1,393 Natron = 38,595 pC.

Aus 200 CC. wurden 0,0808 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, entsprechend 1,924 pC. Schwefelsäure. In denselben 200 CC. wurden vorher die geringen Mengen von Thon bestimmt, welche durch das Filter gegangen waren; sie betrugen 0,0063 Grm. = 0,436 pC.

Es ergiebt sich hieraus folgende Zusammensetzung :

Wasser	21,475
Kohlensäure	24,142
Natron	38,595
Kali	0,538
Chlornatrium	6,307
Magnesia und Kalk	Spuren
Schwefelsäure	1,924
Thon und Sand	5,788
Organische Subst.	0,554
	99,323

Nach Abzug von Chlornatrium, schwefelsaurem Natron und der übrigen unwesentlichen Bestandtheile bleiben

Natron (und Kali)	37,642
Kohlensäure	24,142
Wasser	21,475
	83,259,

welche auf 100 berechnet ergeben :

		Die Formel $Na_2CO_3 + 2H_2O$ verlangt :
Natron	45,21	43,66
Kohlensäure	28,99	30,98
Wasser	25,70	25,36
	100,00	100,00

Da ich nur wenig von der Substanz besafs, so schickte ich vor Kurzem meinen Diener nach Hualfin, der mir eine gröfsere Quantität des in diesem Jahre ausgeblühten Salzes brachte. Wie das erste, so stellt dieses Salz ein weifses Pulver dar; die Analyse aber führt zu der Formel $Na_2CO_3 + 3H_2O$ = dreifach-gewässertes kohlensaures Natron. Es steht daher zu vermuthen, dafs das erste Salz ein Molecul Wasser durch das lange Aufbewahren in dem hiesigen, so sehr trockenen Klima verloren habe.

Analytische Belege :

3,6071 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bei 150° C. 1,1529 Grm. = 31,934 pC. Wasser.

Die Substanz, in Wasser gelöst, hinterliefs einen Rückstand, der enthielt : Sand und Thon 0,1621 Grm. = 4,492 pC. Organische Substanz 0,0032 Grm. = 0,089 pC. — 100 der auf 500 CC. verdünnten Lösung gaben 0,1727 Grm. Kohlensäure = 23,939 pC.

Aus 200 CC. wurden mit Silbernitrat 0,1235 Chlorsilber gefällt, entsprechend 2,117 pC. Chlor. Dieselben 200 CC. zur Bestimmung der Alkalien verwendet gaben 0,9929 Chlornatrium (mit Spuren von Kali); nach Abzug des dem obigen Chlor entsprechenden Chlornatriums bleiben, in 500 CC., 2,3568 Chlornatrium, entsprechend 1,2498 Natron = 34,647 pC.

200 CC. gaben 0,0355 schwefelsauren Baryt = 0,345 pC. Schwefelsäure und 0,0107 phosphorsaure Magnesia = 0,264 pC. Magnesia.

In 100 Grm. Substanz sind daher enthalten :

Wasser	31,934
Kohlensäure	23,939
Natron	34,647
Chlornatrium	3,484
Schwefelsäure	0,845 }
Magnesia	0,264 }
Thon und Sand	4,492
Organische Subst.	0,089
	99,694

Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile bleiben

Wasser	31,934
Natron	34,647
Kohlensäure	23,939
	90,520,

welche auf 100 berechnet ergeben :

		Die Formel $Na_2CO_3 + 3 H_2O$ verlangt :
Wasser	35,28	33,75
Natron	38,28	38,75
Kohlensäure	26,44	27,50
	100,00	100,00

Hüttenwerk Pilciao in der argentinischen Provinz Catamarca, Mai 1870.

Ueber den Propionyl-, den Butyryl- und den Valerylaldehyd;

von *J. Pierre* und *E. Puchot* *).

Pierre und Puchot haben im Anschlufs an ihre Untersuchungen über verschiedene Gährungs-Alkohole und

*) Im Auszug aus Compt. rend. LXX, 434.

Derivate derselben *) auch über die bei der Oxydation der ersteren entstehenden Aldehyde Mittheilung gemacht.

Propionylaldehyd. — Läfst man verdünnte Schwefelsäure und zweifach-chromsaures Kali bei niedriger Temperatur auf Gährungs-Propylalkohol einwirken, so bildet sich gewöhnlich neben propionsaurem Propyl und freier Propionsäure auch eine gewisse Menge Propionylaldehyd. Durch oft wiederholte fractionirte Destillation gereinigt **) wurde derselbe als eine unter gewöhnlichem Druck bei 46° siedende, erstickend und etwas an Acetylaldehyd erinnernd riechende Flüsigkeit erhalten, welche das spec. Gewicht bei 0° = 0,8327 ergab. Aus einigen Bestimmungen des spec. Gewichtes bei höheren Temperaturen und Interpolation wurde das Volum V, welches 1 Vol. der Flüssigkeit bei 0° bei dem Erwärmen auf T^0 erfüllt, abgeleitet :

T :	0	20	40	46°
V :	1,000	1,032	1,066	1,077

Der Propionylaldehyd oxydirt sich bei Berührung mit der Luft sehr leicht zu Propionsäure, leichter noch unter Mitwirkung von fein zertheiltem Platin. Er reducirt aus salpetersaurem Silber das Metall ziemlich leicht unter Bildung eines Silberspiegels.

Butyrylaldehyd. — Derselbe entsteht in ganz entsprechender Weise und wurde auf dieselbe Art gereinigt. Er ist gleichfalls eine farblose und (doch weniger als die niedrigeren Glieder der Aldehydreihe) erstickend riechende Flüssigkeit, welche sich bezüglich der Oxydation zu Säure der vorhergehenden Verbindung ähnlich verhält. Der Siedepunkt

*) Vgl. diese Annalen CLI, 299 und CLIII, 259.

**) Die Scheidung des Propionylaldehyds von begleitendem unangegriffen gebliebenem Propylalkohol durch fractionirte Destillation erfolgt schwieriger, wenn das Gemische noch Wasser enthält, als wenn es entwässert ist.

wurde bei 62°, das spec. Gewicht = 0,8226 bei 0° gefunden; die Ausdehnung in der oben angegebenen Weise:

T:	0	20	40	62°
V:	1,000	1,027	1,0585	1,0996

Auch der *Valerylaldehyd* wurde in derselben Weise erhalten, als eine bei 92,5° siedende Flüssigkeit, für welche das spec. Gewicht = 0,822 bei 0° gefunden wurde und die Ausdehnung *):

T:	0	20	40	60	80	92,5°
V:	1,000	1,024	1,0505	1,0792	1,1107	1,1387.

*) Vgl. diese Annalen XCIV, 290. *Kp.*

Ausgegeben den 14. September 1870.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CLVI.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1870.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXXX.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1870.

Inhaltsanzeige des CLVI. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zur Constitution des Phloridzins; von Hugo Schiff 1

Neue allgemeine Methode zur Darstellung chlor- und bromhaltiger organischer Verbindungen; von L. Henry 12

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle :

47) Notiz über Nickeloxydulhydrat; von H. Teichmann 17

48) Ueber chromsaures Nickeloxydul und chromsaures Nickeloxydulammoniak; von E. A. Schmidt . . 19

49) Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf α Chlor- und β Jodpropionsäure; von W. Heintz 25

50) Ueber diglycolamidsalpetersaures Silber; von W. Heintz 51

51) Ueber ein phosphorsaures Kupferoxyd-Natron; von Johannes Weineck 57

Ueber den Vierfach-Bromkohlenstoff; von Th. Bolas und Ch. E. Groves 60

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe. Zwölfte Abhandlung. Ueber die isomeren Toluidine; von F. Beilstein und A. Kuhlberg 66

Analyse des Pyrosmaliths; von F. Wöhler 85

Harnstoff als normaler und constanter Bestandtheil der Galle; von O. Popp 88

Ueber das chromsaure Chromoxyd; von Demselben 90

Seite

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck:

8) Ueber einige Umwandlungen des Phenols; von L. Barth 93

9) Ueber Bromphenolsulfosäuren; von Carl Senhofer 102

10) Vorläufige Notiz über einige Derivate der Gallussäure; von O. Rembold 116

Ueber das Octylglycol und das Octylchlorhydrin; von P. de Clermont 118

Ueber das Saliretin; von K. Kraut 123

Ueber die Einwirkung des Acetylens auf das essigsaure Chlor; von M. Prudhomme 127

Zweites Heft.

Untersuchungen über die Allyl-Gruppe:

I. Ueber den Ameisensäure-Allyläther; von B. Tollens, R. Weber und Th. Kempf 129

II. Darstellung des Allylalkohols; von B. Tollens und A. Henninger 134

Weitere Bemerkungen zu der eben angeführten Darstellung; von B. Tollens 142

III. Untersuchung des Monoallylins; von B. Tollens . 149

IV. Haloïdäther des Allylalkohols; von Demselben . 151

V. Versuche, den Allylalkohol mit Wasserstoff zu verbinden; von Demselben 159

VI. Verbindungen des Allylalkohols mit Brom und Chlor; von Demselben 164

Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids und des Phosphorbromids auf verschiedene Aether; von L. Henry 174

Ueber die Synanthrose, ein neues Kohlehydrat der Synanthereen; von O. Popp 181

Seite

Ueber das Inuloïd, eine lösliche Modification des Inulins; von Demselben 190

Ueber Furfuranilin und Furfurtoluidin; von J. Stenhouse 197

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe. Dreizehnte Abhandlung. Ueber einige Derivate des Aethylbenzols; von F. Beilstein und A. Kuhlberg 206

Ueber das Verhalten des Chlorkohlenoxyds zu Kohlenwasserstoffen; von M. Berthelot 216

Ueber das Verhalten des Chlorkohlenoxyds zu Benzin; von Demselben 223

Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf den Octylwasserstoff; von P. de Clermont und Fontaine 226

Beiträge zur Kenntnifs des Chlorkohlenoxyds; von M. Berthelot 228

Ueber die Analyse von Gasgemischen, welche Chlorkohlenoxyd enthalten; von Demselben 229

Untersuchungen über das Trimethylbenzol. Vierte Abhandlung. Ueber die Constitution der Xylylsäure und Paraxylylsäure und eine neue Modification des Dimethylbenzols; von Rud. Fittig und Paul Bieber 231

Ueber die Synthese der Hydrozimmtsäure; von Rud. Fittig und J. Kiesow 245

Ueber das Aethylphenol; von Denselben 251

Ueber das feste Cresol; von A. Wurtz 258

Ueber die Darstellung des Dibromäthylens; von Fontaine . . 260

Ueber die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das Jodoform; von A. Gautier 262

Drittes Heft.

Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole; von Victor Meyer 265

Untersuchungen über die Einwirkung der Chlorverbindungen des Platins, des Palladiums und des Goldes auf die Phosphine und Arsine; von A. Cahours und H. Gal 302

Seite

Untersuchungen über die Stellung der Wasserstoffatome im Benzol; von H. Hübner und Julius Alsberg 308

Ueber Paraphenylsulfid und Parasulfobenzin; von J. Stenhouse 332

Ueber die Eigenschaften der Jodsäure; von A. Ditte 335

Ueber die Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids auf die Chlorkohlenstoffe G_2Cl_4 und G_2Cl_6; von M. Prudhomme . . . 342

Ueber das Tribromhydrin; nach L. Henry und M. Berthelot . 343

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLVI. Bandes erstes Heft.

Zur Constitution des Phloridzins;

von *Hugo Schiff.*

Das Phloridzin $C^{21}H^{24}O^{10}$ spaltet sich bekanntlich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Glucose und Phloretin :

$$C^{21}H^{24}O^{10} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{14}O^5,$$

und letzteres kann durch kochende Kalilauge weiter in Phloretinsäure und Phloroglucin zerlegt werden :

$$C^{15}H^{14}O^5 + H^2O = C^6H^6O^3 + C^9H^{10}O^3.$$

Betrachtet man diese drei Spaltungsproducte als nach den Formeln :

$C^6H^7\begin{cases} O \\ (OH)^5 \end{cases}$	$C^6H^3(OH)^3$	$C^8H^8\begin{cases} OH \\ CO^2H \end{cases}$
Glucose	Phloroglucin	Phloretinsäure

zusammengesetzt, so ergiebt sich zunächst für das Phloretin eine der beiden folgenden Constitutionsformeln :

$$\text{I}\quad \begin{matrix} C^6H^3\begin{cases} (OH)^2 \\ O \end{cases} \\ C^8H^8\{CO\,.\,OH \end{matrix} \qquad \text{oder} \qquad \text{II}\quad \begin{matrix} C^8H^8\begin{cases} OH \\ CO \end{cases} \\ C^6H^3\begin{cases} O \\ (OH)^2 \end{cases} \end{matrix}.$$

Der Umstand, dafs das Phloretin die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt *), spricht zwar schon zu Gunsten der

*) Nach Stas nimmt das Phloretin eine Menge Ammoniak auf, welche sehr nahe $3\,NH^3$ entspricht. Für eine leicht zersetzbare Silberverbindung berechnet sich etwa ein Atom Silber. Eine aus der Lösung des Phloretins in concentrirtem wässerigem Ammoniak

Formel I, aber in bestimmterer Weise kann die hier aufgeworfene Frage durch die Einwirkung von Chloracetyl oder Acetanhydrid entschieden werden. Nach Formel I können nur *zwei* Acetyle in das Phloretin eingeführt werden, während Formel II den Eintritt von *drei* Acetylen erlaubt.

Phloretin löst sich schon bei mäfsiger Temperatur leicht in Acetanhydrid und in Chloracetyl, in letzterem Falle unter Entwickelung von Salzsäuregas. Erhält man die Lösungen einige Stunden im Sieden und zersetzt sie dann durch Wasser, so scheidet sich eine gelbe harzige Masse aus, welche nach mehrtägiger Berührung mit immer neuen Wassermengen allmälig erhärtet. Man löst sie in Weingeist, entfärbt durch Thierkohle und verdampft bei etwa 50°, oder man giefst die weingeistige Lösung in eine gröfsere Menge Wasser. Die abgeschiedene weiche und farblose Masse wird mehrmals mit neuem Wasser durchgeknetet, wobei sie allmälig fest wird, ohne indessen zu krystallisiren. Sie besteht aus wasserhaltigem

---

mittelst Bleiessig gefällte Bleiverbindung würde obigen Formeln nicht entsprechen, wenn man die Verbindung als Phloretinderivat betrachten wollte. Hat aber, wie es nicht unwahrscheinlich ist, unter den gegebenen Bedingungen Spaltung stattgefunden und war demnach der Niederschlag ein noch Wasser und vielleicht etwas überschüssiges Bleioxyd enthaltendes Gemenge von Phloroglucinblei und Bleiphloretat, so fällt jede Schwierigkeit weg. Für ein Gemenge $C^6H^3Pb^3O^3 + C^9H^8Pb^2O^3 + H^2O$ (Pb = 104) berechnet sich :

		Stas fand
Pb	63,0	63,4
C	21,8	20,1
H	1,6	1,7
O	13,6	14,8
	100,0	100,0.

Diacetylphloretin, $C^{15}H^{12}(C^2H^3O)^2O^5 + H^2O$.

	berechnet		gefunden
19 C	228	60,5	60,8
20 H	20	5,3	5,4
8 O	128	34,2	—
	376	100,0.	

Erhitzt man diese Verbindung auf 110°, so verliert sie das Molecul Wasser, aber zugleich geht auch etwas Essigsäure weg. Zur Darstellung der wasserfreien Verbindung löst man am Besten die wasserhaltige in etwas Acetanhydrid, erhitzt diese Lösung einige Zeit zum Kochen, dampft dann bis zur Consistenz eines dicken Syrups ab und bringt diesen noch warm unter die Luftpumpe. Es bleibt dann ein sprödes gelbliches Glas von wasserfreiem Diacetylphloretin:

	berechnet		gefunden
19 C	228	63,7	63,7
18 H	18	5,0	5,1
7 O	112	31,3	—
	358	100,0.	

Bei der acidimetrischen Probe mittelst Normalkali's ist zu beachten, dafs das Phloretin für sich bereits ein Aequivalent Kali in Anspruch nimmt. Für je 0,358 Grm. (ein Molecul) Substanz wurden 3 CC. Kali gesättigt, entsprechend drei Aequivalenten Säure. Es waren also *zwei* Acetyle in das Phloretin eingetreten. Von den oben gegebenen zwei Constitutionsformeln haben wir also Formel I zu wählen; dem Phloretin und seinem Acetylderivat kommen die folgenden Formeln zu:

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\O\end{matrix}\right. \qquad C^6H^3\left\{\begin{matrix}(O\,.\,C^2H^3O)^2\\O\end{matrix}\right.$$
$$C^8H^8\{CO^2H \qquad C^8H^8\{CO^2H$$

Phloretin — Diacetylphloretin.

Das Diacetylphloretin hat nur wegen seiner Zusammensetzung einiges Interesse; bezüglich seiner Eigenschaften bietet es nichts Bemerkenswerthes. Es ist leicht löslich in

Weingeist, sehr wenig löslich in Aether und kaum löslich in Wasser. Beim Erwärmen der weingeistigen Lösung mit etwas Schwefelsäure entwickelt sich Essigäther. Bei höherer Temperatur entweicht Essigsäure, aber es entsteht keine Verbindung von constanter Zusammensetzung.

Nachdem wir die Formel des Phloretins in angegebener Weise festgestellt haben, bietet sich uns für die Verkettung zwischen Phloretin und Glucose wiederum eine analoge Alternative, ausgedrückt in den Formeln:

$$\text{I} \quad \begin{matrix} C^6H^7\left\{\begin{matrix} O \\ (OH)^4 \\ O \end{matrix}\right. \\ C^6H^3\left\{\begin{matrix} OH \\ O \end{matrix}\right. \\ C^8H^8\left\{ CO^2H \right. \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \text{II} \quad \begin{matrix} C^6H^3\left\{\begin{matrix} (OH)^2 \\ O \end{matrix}\right. \\ C^8H^8\left\{ CO \right\} \\ C^6H^7\left\{\begin{matrix} O \\ (OH)^4 \\ O \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

Diese Alternative kann in gleicher Weise entschieden werden, denn man bemerkt, dafs Formel I den Eintritt von *fünf*, dagegen Formel II den Eintritt von *sechs* Acetylen erlaubt. Auch hier spricht der Säurecharacter des Phloridzins a priori zu Gunsten der Formel I.

Läfst man eine Lösung von entwässertem Phloridzin in Acetanhydrid an einem Rückflufsapparat einige Stunden kochen, so nimmt die Lösung allmälig eine rothe Farbe an. Auf Zusatz von Aether entsteht keine Fällung; Wasserzusatz bewirkt Ausscheidung einer weichen gefärbten Masse, welche nach mehrmaligem Waschen mit Wasser ein glasartiges Ansehen erhält. Man löst diese Masse in heifsem Weingeist, entfärbt durch Thierkohle und fällt die concentrirte Lösung nochmals durch Wasser. In dieser Weise erhält man eine porcellanartige kaum krystallinische Substanz, welche bei nochmaliger Behandlung mit kochendem Acetanhydrid ihre Zusammensetzung nicht ändert. Bei der Analyse erweist sie sich als wasserhaltiges *Pentacetylphloridzin*: $C^{21}H^{19}(C^2H^3O)^5O^{10} + H^2O = C^{31}H^{36}O^{16}$.

	berechnet		gefunden
31 C	372	56,0	56,0
36 H	36	5,4	5,5
16 O	256	38,6	—
	664	100,0.	

Bei der acidimetrischen Analyse sättigten 0,911 Grm. Substanz 8,2 CC. Normalkali, entsprechend 6 Aeq. Säure für ein Molecul = 664. Da nun das Phloridzin für sich ein Aeq. Säure in Anspruch nimmt, so waren fünf Acetyle in dasselbe eingetreten. Dem Phloridzin kömmt somit die Formel I zu und das Pentacetylphloridzin ist:

$$\begin{matrix} C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(O.C^2H^3O)^4\end{matrix}\right. \\ C^6H^3\left\{\begin{matrix}O\\O.C^2H^3O\end{matrix}\right. \\ C^8H^8\left\{\begin{matrix}O\\CO.OH\end{matrix}\right.\end{matrix} + H^2O.$$

Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, ertheilt demselben jedoch einen schwach bitteren Geschmack; viel löslicher ist sie in Aether und in Weingeist. Das Wassermolecul entweicht erst bei höherer Temperatur, wo jedoch zugleich Acetanhydrid abgegeben wird. Ehe ich näher auf das Verhalten des Pentacetylphloridzins bei höherer Temperatur eingehe, erwähne ich noch kurz zweier anderen Acetylderivate des Phloridzins.

Erhält man eine Lösung von entwässertem Phloridzin in Acetanhydrid einige Stunden bei etwa 70° und verfährt dann mit derselben ganz wie oben angegeben wurde, so erhält man eine Verbindung von gleichem Aussehen, welche sich indessen bei der Analyse als wasserhaltiges *Triacetylphloridzin*

$$C^{21}H^{21}(C^2H^3O)^3O^{10} + H^2O$$

erweist. Sie ist weniger in Aether und etwas mehr in Wasser löslich, als das Pentaderivat.

Uebergiefst man entwässertes und gepulvertes Phloridzin bei gewöhnlicher Temperatur mit Acetanhydrid, so verwan-

delt sich zunächst das Ganze in eine gelatinöse Masse, welche im Verlaufe mehrerer Stunden in ein sandiges weifses Krystallpulver übergeht. Durch Waschen mit wasserfreiem Aether, worin es sich nur wenig löst, von überschüssigem Anhydrid befreit, ist es

Acetylphloridzin $C^{21}H^{23}(C^2H^3O)O^{10}$.

	berechnet		gefunden
23 C	276	57,7	57,6
26 H	26	5,4	5,5
11 O	176	36,9	—
	478	100,0.	

In Alkohol und Wasser ist es ziemlich löslich. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es in kleinen Nadeln mit zwei Mol. Krystallwasser. Die alkoholische Lösung zersetzt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Glucose, Phloretin und Essigäther. Beachtet man, dafs die Glucose erst beim Erwärmen mit Acetanhydrid Acetylderivate bildet, so mufs man annehmen, dafs das Acetyl in das Phloroglucin eingetreten sei und es kommt der Verbindung die Formel zu :

$$C^6H^7\begin{cases}O\\(OH)^4\\O\end{cases}$$
$$C^6H^3\begin{cases}O\\O\,.\,C^2H^3O\\O\end{cases}$$
$$C^8H^8\begin{cases}O\\CO\,.\,OH\end{cases}$$

Eine Zersetzung in Glucose und Acetylphloretin, welche direct für die Stellung des Acetyls beweisend gewesen wäre, konnte nicht erreicht werden. Das Acetylphloridzin zersetzt sich in wässeriger Lösung erst beim Kochen mit verdünnten Säuren; es tritt hierbei das Acetyl als Essigsäure aus und man erhält nur Phloretin. Es konnte indessen indirect dargethan werden, dafs der Phloroglucinantheil das Acetyl mit gröfserer Energie zurückhält, als der Glucoseantheil.

Die Beziehung zwischen Glucose und Glucosecaramel $C^6H^8O^4$ ist nach unserer Glucoseformel in folgender Weise aufzufassen :

$$C^6H^7\begin{cases}O\\(OH)^2\\(OH)^2\\OH\end{cases} - 2\,H^2O = C^6H^7\begin{cases}O\\O\\O\\OH\end{cases}$$

Glucose — Caramel.

Das Phloridzin verliert bei höherer Temperatur zwei Molecule Wasser und es entsteht eine als *Rufin* bezeichnete Verbindung $C^{21}H^{20}O^8$, welche nach Eigenschaften und Zusammensetzung als das *Caramel des Phloridzins* aufgefafst werden mufs :

$$\begin{matrix}C^6H^7\begin{cases}O\\(OH)^2\\(OH)^2\end{cases}\\C^6H^3\begin{cases}O\\OH\\O\,.\,C^9H^9O^2\end{cases}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C^6H^7\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}\\C^6H^3\begin{cases}O\\OH\\O\,.\,C^9H^9O^2\end{cases}\end{matrix}$$

Phloridzin — Rufin.

Rufin wurde mit Acetanhydrid erhitzt, um zu versuchen, ob sich ersteres direct mit dem Anhydrid verbinden lasse. Versetzt man die braune Lösung nach mehrstündigem Erhitzen mit überschüssigem Aether, so scheidet sich ein braunes nicht krystallinisches Pulver ab, welches in seinen Eigenschaften fast völlig dem Rufin gleicht, aber, nach völligem Auswaschen und Trocknen im Vacuo, beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure Essigäther entwickelt. Das braune Pulver hat die Zusammensetzung des

Acetylrufins $C^{21}H^{19}(C^2H^3O)O^8 = C^{23}H^{22}O^9$.

	berechnet		gefunden
23 C	276	62,5	62,8
22 H	22	5,0	5,1
9 O	144	32,5	—
	442	100,0.	

Dieselbe Verbindung konnte auch direct durch Erhitzen des Pentacetylphloridzins erhalten werden. Wird dieses langsam bis zu 200° erhitzt, so schmilzt es, nimmt eine rothbraune Farbe an, giebt dabei Dämpfe von Essigsäure aus und verliert etwa ein Drittel an Gewicht. Der Gewichtsver-

lust für zwei Molecule Acetanhydrid und ein Molecul Wasser berechnet sich zu 33,4 pC. Beim Erkalten der Masse erhält man ein rothbraunes Glas, welches ebenfalls beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure Essigäther entstehen läfst. Ein Präparat, bei welchem der Gewichtsverlust genau 1/3 betragen hatte, enthielt 63,5 pC. C und 4,9 pC. H. Man ersieht hieraus, dafs zugleich durch weitere Zersetzung kohlenstoffreichere Substanzen gebildet werden. — Das Acetylrufin löst sich mit rothbrauner Farbe in Acetanhydrid auf. Es konnte mittelst dieser Lösung selbst bei 150° im geschlossenen Rohr kein Pentacetylphloridzin regenerirt werden.

Entwässertes Phloridzin löst sich beim Erwärmen in Anilin auf. Die Lösung nimmt bei längerem Erhitzen eine orangerothe Farbe an. Auf 150° und bis gegen 200° erhitzte Lösungen lieferten dieselbe Verbindung. Die Lösungen wurden nach stattgehabter Einwirkung mit sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte versetzt. Die abgeschiedene braune Masse wurde zur Befreiung von anhängendem Anilin zweimal in Weingeist gelöst und durch angesäuertes Wasser abgeschieden, schliefslich mit Aether digerirt und mit letzterem gut ausgewaschen. In dieser Weise erhält man ein gelbes Pulver, welches beim Erwärmen mit Kalilauge wiederum Anilin liefert, durch Wasser indessen nur bei längerem Kochen theilweise zersetzt wird. Die Zusammensetzung entspricht der Formel :

$$C^{31}H^{34}N^{2}O^{8} = C^{21}H^{24}O^{10} + 2\,C^{6}H^{7}N - 2\,H^{2}O.$$

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	67,1 bis 67,9	67,6
Wasserstoff	5,8 bis 5,7	5,8.

Was die Stellung der beiden Anilinresidua betrifft, so ist eines derselben an der Stelle des aldehydischen Sauerstoffs der Glucose anzunehmen; das andere kann entweder in den Phloroglucinantheil, oder in den Phloretinsäureantheil

des Phloridzins eintreten. Ich glaube das letztere vorziehen zu sollen und betrachte die folgende Formel als Ausdruck für die relative Constitution des

$$\textit{Phloridzinanilids}, \quad \begin{array}{l} C^6H^7\begin{cases} N.C^6H^5 \\ (OH)^4 \end{cases} \\ \quad O \\ C^6H^3\{OH \\ \quad O \\ C^9H^8\{CO.NH.C^6H^5 \end{array}$$

Bezüglich dieser Formel wäre zunächst darzuthun, dafs Phloretinsäure direct durch Erhitzen mit Anilin ein Anilid zu liefern im Stande ist, eine Frage, auf welche ich später ausführlicher zurückkomme. Es wäre ferner das Phloretin auf sein Verhalten zu Anilin zu untersuchen. Man begreift leicht, dafs nach obiger Formel auch das Phloretin nur *ein* Anilinresiduum binden kann; befände sich aber das Anilinresiduum an der Stelle von OH des Phloroglucins, so müfste das Phloretin *zwei* Anilinrückstände aufnehmen können. Der Versuch lehrt, dafs letzteres nicht der Fall ist.

Wird die Lösung von Phloretin in Anilin nach mehrstündigem Erhitzen auf etwa 170° genau so behandelt, wie es oben für das Phloridzinanilid angegeben wurde, so erhält man ein rothgelbes Pulver, welches bei 100° getrocknet wird. Man zerreibt es, zieht nochmals mit wasserfreiem Aether aus und trocknet im Vacuo. Das Product ist ein prachtvoll scharlachrothes Pulver, welches sich in Weingeist mit tief orangerother Farbe löst. Aether und Wasser lösen es kaum auf. Die Zusammensetzung entspricht der Formel :

$$C^{21}H^{19}NO^4 = C^{15}H^{14}O^5 + C^6H^7N - H^2O.$$

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	71,6	72,2
Wasserstoff	5,7	5,5.

Selbst nach 24 stündigem Erhitzen von Phloretin mit Anilin konnte nicht mehr als *ein* Anilinresiduum eingeführt werden; es ist hiernach die folgende Formel als diejenige des

Phloretinanilids,

$$\begin{array}{l} C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\O\end{array}\right.\\ C^8H^8\{CO.NH.C^6H^5\end{array}$$

zu betrachten. — Für die in der oben gegebenen Formel des Phloridzindianilids angenommene Stellung der beiden Anilinrückstände wäre es ferner beweisend gewesen, wenn man noch mindestens fünf Acetyle in das Anilid einführen gekonnt hätte. Diese Beweisführung scheiterte an dem Umstand, dafs das Acetyl in das Anilid nicht so leicht eintritt als in das Phloridzin, und namentlich daran, dafs das Acetanhydrid beim Kochen mit dem Dianilid das Anilin theilweise in Acetanilid umwandelt. Setzte man die Lösung des Dianilids in Acetanhydrid einige Stunden einer Temperatur von 110 bis 120° aus, versetzte dann mit Wasser und reinigte die ausgeschiedene Masse mittelst Alkohol, so erhielt man eine geringe Menge eines braunen sandigen Pulvers, welches in kaltem Alkohol wenig löslich ist und sich als *Monoacetylphloridzindianilid* $C^{33}H^{33}(C^2H^3O)N^2O^8$ auswies. Der in Alkohol löslichere Haupttheil gab nach mehrmaligem Ausfällen mit Wasser ein wie Eisenoxyd aussehendes Pulver, dessen alkoholische Lösung mit Schwefelsäure leicht Essigäther gab und dessen Analyse zur Formel des *Triacetylphloridzindianilids* $C^{33}H^{31}(C^2H^3O)^3N^2O^8$ führte.

Erhält man Phloridzindianilid einige Zeit bei etwa 140° geschmolzen, so bräunt es sich und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse, welche H^2O weniger enthält, als das Dianilid. Wird diese Substanz auf 170 bis 180° erhitzt, so entweicht ein weiteres Wassermolecul (gefunden 3,3 pC.), und die Zusammensetzung des unscheinbaren braunschwarzen, in Alkohol nicht löslichen Rückstands entspricht derjenigen eines Caramels des Phloridzindianilids :

$$C^{33}H^{30}N^2O^6 = C^{21}H^{24}O^{10} + 2\,C^6H^7N - 4\,H^2O$$

mit der Constitutionsformel :

$$\begin{matrix} C^6H^7\left\{\begin{matrix} N\,.\,C^6H^5 \\ O^2 \end{matrix}\right. \\ \rangle O \\ C^6H^8\left\{ OH \right. \\ \rangle O \\ C^8H^8\left\{ CO\,.\,NH\,.\,C^6H^5 \right. \end{matrix}$$

Bei 190 bis 200° beginnt weitergehende Zersetzung unter Verlust von Kohlenstoff.

Schieſslich erwähne ich noch eines Benzoylderivats des Phloridzins, welches bei Einwirkung von Benzoylchlorid bei etwa 80° erhalten wurde. Die mit Wasser zersetzte Masse wurde zur Beseitigung der Benzoësäure mehrere Male mit Wasser ausgekocht und dann zweimal aus alkoholischer Lösung nach Behandlung mit Thierkohle durch Wasser ausgefällt. Es wurde ein stärkmehlartiges weiſses Pulver erhalten, welches in Alkohol und Aether löslich ist und 67,3 pC. C und 5,1 pC. H enthält, entsprechend der Formel des *Tribenzoylphloridzins* $C^{21}H^{21}(C^7H^5O)^3O^{10} = C^{42}H^{36}O^{13}$, welche 67,4 pC. C und 4,9 pC. H verlangt. Es zeigen sich also auch hier, wie in mehreren anderen Fällen, drei Hydroxyle des Phloridzins leichter ersetzbar, als die (der Glucose angehörigen) übrigen zwei Hydroxyle.

Bezüglich der Constitution der Glucose führen die beim Phloridzin und bei anderen Glucosiden gemachten Erfahrungen zu dem Schluſs, daſs dieselbe nur *fünf*, und nicht, wie manche Chemiker noch annehmen, sechs Hydroxyle enthält. Von diesen fünf Hydroxylen muſs *eines* eine andere chemische Function haben, als die vier anderen. Betrachtet man die Glucose als

$$\begin{matrix} CH\,.\,O \\ | \\ (CH\,.\,OH)^4, \\ | \\ CH^2\,.\,OH \end{matrix}$$

so ist dieses eine Hydroxyl ohne Zweifel dasjenige der Gruppe $(CH^2\,.\,OH)$, und dieses Hydroxyl ist es auch, welches in den natürlichen Glucosiden andere Complexe mit der Glucose

verkettet. Von den vier übrigen Hydroxylen müssen aufserdem zwei verschieden von den anderen zwei functioniren, wie sich diefs aus der verschiedenen Substituirbarkeit durch Metalle und durch Säureradicale und ferner aus dem Umstande ergiebt, dafs zwei Hydroxyle die Elimination von Wasser leichter und bei niedrigerer Temperatur zulassen, als die anderen zwei, welche viel schwieriger Wasserbildung erlauben, durch dessen Austritt dann die Glucose unter Bildung der Verbindungen:

$$\left\{\begin{array}{l} CHO \\ CH.OH \\ CH.OH \\ \left.\begin{array}{l} CH \\ CH \end{array}\right\} O \\ CH^2.OH \end{array}\right. \quad \text{und} \quad \left\{\begin{array}{l} CHO \\ \left.\begin{array}{l} CH \\ CH \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} CH \\ CH \end{array}\right\} O \\ CH^2.OH \end{array}\right.$$

vollständig in Glucosecaramel übergeführt wird.

Florenz, Istituto superiore, Juli 1870.

Neue allgemeine Methode zur Darstellung chlor- und bromhaltiger organischer Verbindungen;

von *L. Henry* *).

Friedel hat der chemischen Gesellschaft zu Paris in der Sitzung derselben am 5. Mai Untersuchungen mitgetheilt, welche er unter Mitwirkung von Silva über die Hervorbringung der Chlorbromverbindungen der zweiatomigen Kohlenwasserstoffe unternommen hat **). Diese Veröffentlichung

---

*) Aus Compt. rend. LXX, 1404 mitgetheilt.

**) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch., Bd. III, Nr. 9, S. 505.

veranlafst mich, jetzt schon das Resultat von Untersuchungen kennen zu lehren, welche ich in dem Verlaufe der in den letzten Jahren mich beschäftigenden Arbeiten über die ätherartigen Derivate der mehratomigen Alkohole und Säuren meinerseits über die Hervorbringung chlor- und bromhaltiger organischer Verbindungen unternommen habe.

Man weifs, wie leicht *die nicht gesättigten* Verbindungen sich im Allgemeinen mit dem *Chlorjod* JCl verbinden; Simpson, welcher dieses Reagens in die organische Chemie eingeführt hat, hat unter anderen chlorjodhaltigen Verbindungen das *Aethylenjodochlorid* $(C_2H_4)JCl$ und das *Propylenjodochlorid* $(C_3H_6)JCl$ beschrieben *); ich selbst habe vor Kurzem verschiedene Verbindungen beschrieben, welche durch Addition des Chlorjods zu *Allylverbindungen* resultiren **); man weifs andererseits, dafs das Brom eben so wie das Chlor, wenn auch mit geringerer Energie, das Jod aus seinen Verbindungen mit den positiven Radicalen im Allgemeinen, den Metallen und den Alkoholradicalen, austreibt; es schien mir, dafs die Combination dieser beiden Thatsachen das Princip eines Verfahrens abgebe, nach welchem sich chlorbromhaltige Derivate leicht und rasch darstellen lassen.

Der Versuch hat meiner Hoffnung ganz entsprochen. Ich hatte bisher nur Gelegenheit, mit dem *Aethylenjodochlorid* $(C_2H_4)JCl$ und dem *Allylchlorojodhydrin* $(C_3H_5)(HO)JCl$ zu operiren.

Das Brom wirkt auf das Aethylenjodochlorid schon in der Kälte lebhaft ein; man braucht es nur dieser Verbindung zuzusetzen, so erhitzt sich die Flüssigkeit beträchtlich unter starker Bräunung in Folge des Freiwerdens von Jod. Ich

*) Diese Annalen CXXV, 101 und CXXVII, 372.

**) Diese Annalen CLV, 322.

habe zuerst 1 At. Brom auf 1 Aeq. Aethylenjodochlorid angewendet, entsprechend der Gleichung :

$$(C_2H_4)JCl + Br = (C_2H_4)BrCl + J;$$

aber die Erfahrung hat mich bald belehrt, dafs dieses theoretische Verhältnifs nicht das für die Ausbeute an Bromochlorid vortheilhafteste ist. Bei Anwendung der angegebenen Mengen ist die Reaction nicht vollständig; das Product ist ein Gemische von Bromochlorid $(C_2H_4)BrCl$, welches gegen 108° siedet, und von unverändertem Jodochlorid $(C_2H_4)JCl$, welches gegen 145° siedet; auch siedet die Flüssigkeit zum gröfseren Theile zwischen 110 und 130° und die Temperatur steigt gegen das Ende der Destillation über 140°.

Das Brom und das Jod sind bezüglich der Energie ihrer Verwandtschaften unter einander viel weniger verschieden, als das Chlor und das Jod; auch theilen sie sich nur in die Gruppe $[(C_2H_4)Cl]$; es geht hier meiner Ansicht nach etwas Aehnliches vor sich, wie man es bei der Zersetzung von Salzen durch Säuren oder Basen bezüglich der Theilung der Basen zwischen zwei nahezu gleich starken Säuren oder der Säuren zwischen zwei nahezu gleich starken Basen constatirt, oder, um nicht aus der organischen Chemie herauszugehen, etwas Aehnliches, wie es bei der partiellen Aetherificirung der organischen Säuren durch die Alkohole nach den unter dem Gesichtspunkte der chemischen Statik so wichtigen Untersuchungen von Berthelot und Péan de Saint-Gilles statthat *). Eher hierauf als auf der Bildung einer Verbindung aus Brom und Jod scheint es mir zu beruhen, dafs die Reaction unvollständig bleibt, wenn man nur die theoretisch nöthige Menge Brom anwendet; wenn Chlor und Jod sich auch lebhaft mit einander verbinden, so findet nämlich doch für Brom und Jod nicht Dasselbe statt.

*) Compt. rend. LIII, 474.

Wendet man einen grofsen Ueberschufs von Brom, etwa das Zwei- oder Dreifache der theoretisch nöthigen Menge, an, so wird das Jod aus dem Aethylenjodochlorid vollständig ausgetrieben; ein Gemische der beiden Flüssigkeiten nach diesem Verhältnifs erhitzt sich beträchtlich und selbst bis zum Sieden; es ist zu bemerken, dafs ungeachtet der Intensität dieser Wärmeentwickelung und der Lebhaftigkeit der Einwirkung sich doch keine Bromwasserstoffsäure entwickelt.

Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit der gewöhnlichen Behandlung unterworfen : Beseitigung des überschüssigen Broms und des frei gemachten Jods mittelst Aetznatron, Waschen mit Wasser und Entwässern mittelst Chlorcalcium. Das Product besteht fast nur aus Aethylenbromochlorid $(C_2H_4)BrCl$; durch einige Rectificationen erhält man diesen Körper leicht ganz rein.

Es läfst sich schon voraussehen, dafs das *Aethylenbromochlorid* $(C_2H_4)BrCl$ nach seinen Eigenschaften dem Aethylenchlorid $(C_2H_4)Cl_2$ und dem Aethylenbromid $(C_2H_4)Br_2$ analog sein oder vielmehr sich zwischen diese beiden Körper stellen wird.

Es ist eine leichtbewegliche klare farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch; es ist neutral gegen Reagenspapiere, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w.; es ist wenig entzündlich; sein Dampf brennt, wie der der analogen Verbindungen, mit rufsender, grüngesäumter Flamme; sein spec. Gewicht ist = 1,700 bei 18°; es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 107 bis 108° (zwischen 106 und 110°). Es stellt sich also bezüglich des spec. Gewichtes und der Flüchtigkeit genau in die Mitte zwischen das Aethylenchlorid und das Aethylenbromid :

	Spec. Gew.	Siedepunkt
$(C_2H_4)Cl_2$	1,247 bei 18°	84,9°
$(C_2H_4)Br_2$	2,1629 bei 20	132,6
Mittel :	1,7049	108,7

Mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali erhitzt, entwickelt es das Gas des gechlorten Aethylens, C_2H_3Cl.

Die Verbindung ergab mir bei der Analyse folgende Resultate :

1. 0,5090 Grm. gaben 1,1760 AgCl und AgBr.
2. 0,5288 Grm. gaben 1,2226 AgCl und AgBr.

	berechnet f. $(C_2H_4)BrCl$			gefunden 1.	gefunden 2.
C_2	24		16,72	—	—
H_4	4		2,78	—	—
Br	80	115,5	80,48	80,49	80,54
Cl	35,5				
	143,5				

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs das in dieser Weise dargestellte Aethylenbromochlorid mit demjenigen identisch ist, welches man durch Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das Monobromhydrin des Glycols, $(C_2H_4)Br(HO)$, oder durch Einwirkung des Fünffach-Bromphosphors auf das Monochlorhydrin des Glycols, $(C_2H_4)Cl(HO)$, erhalten würde. Da ich diese Aether bis jetzt noch nicht zu meiner Verfügung hatte, habe ich die Bestätigung hierfür noch verschieben müssen.

Es ist auch nicht zu bezweifeln, dafs derselbe Körper erhalten werden mufs durch die Einwirkung des Aethylenjodochlorids auf das Queeksilberbromid oder vielleicht leichter noch auf das Kupferbromid — Verbindungen, welche Oppenheim *) jetzt in die organische Chemie eingeführt hat und deren Anwendung viele Vortheile zu versprechen scheint.

Das Brom wirkt auf das *Allylchlorojodhydrin* $(C_3H_5)(HO)ClJ$ mit derselben Energie und in derselben Weise wie auf das Aethylenjodochlorid ein; es entsteht *Allylchlorobromhydrin* $(C_3H_5)(HO)ClBr$, welches gegen 195° siedet und dieselben

*) Berichte der deutschen chem. Gesellsch., Bd. III, N. 9, S. 442.

Eigenschaften besitzt, welche das *Chlorobromhydrin des Glycerins* hat.

Ich beabsichtige, noch andere chlorjodhaltige Verbindungen der Einwirkung des Broms zu unterwerfen, in der Absicht, die hier angegebene Methode zu verallgemeinern.

Die *chlorjodhaltigen* Verbindungen scheinen mir noch unter anderen Gesichtspunkten als dem der Darstellung der *chlorbromhaltigen* Interesse zu bieten. Ich behalte mir vor, diese Untersuchung weiter zu führen und werde nächstens die Resultate der Versuche mittheilen, welche über diese Verbindungen in meinem Laboratorium angestellt werden.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

---

47) Notiz über Nickeloxydulhydrat;

von *H. Teichmann*, stud. pharmac.

In der Absicht, das Verhalten des Nickeloxydulhydrats zu Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak zu studiren, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, ein reines Nickeloxydulhydrat darzustellen.

In den Lehrbüchern wird angegeben, dafs bei Fällung des Nickeloxydulhydrats aus seinen salzartigen Verbindungen mittelst Kali- oder Natronhydrat in der Kälte der Niederschlag Alkali enthält, welches durch Waschen mit heifsem Wasser entfernt werden kann. Nirgends aber habe ich erwähnt gefunden, dafs auch der in der Kochhitze dargestellte Niederschlag Säure in kleinen Mengen hartnäckig zurückhält, welche durch Waschen mit Wasser nicht entfernt werden kann. So verhielt sich das aus dem schwefelsauren Salz und dem Chlornickel dargestellte Oxydulhydrat. Nur das aus

dem salpetersauren Salz gefällte habe ich nach sehr anhaltendem Waschen von Salpetersäure frei erhalten können.

Es gelingt aber auch, aus dem durch Fällung der erst genannten beiden Salze dargestellten Oxydulhydrat die Säure ganz zu entfernen und ein reines Hydrat zu erhalten.

Wenn man nämlich ein unreines Oxydulhydrat in Ammoniak zu lösen versucht, so findet man, dafs nur ein Theil desselben sich auflöst, ein anderer ungelöst bleibt oder sich wenigstens weit schwieriger löst. Die Lösung geschieht viel leichter, wenn man der Mischung irgend ein Ammoniaksalz hinzufügt. Es geht daraus hervor, dafs reines Ammoniak das Nickeloxydulhydrat, namentlich ohne Zweifel das alkalihaltige, wenn keine Säure zugegen ist, nicht oder nur schwer auflöst. Davon, dafs ersteres der Fall sei, habe ich mich nicht überzeugen können. Auch bei Anwendung möglichst reinen kohlensäurefreien Ammoniaks gelang es schliefslich, reines Nickeloxydul gänzlich aufzulösen.

Der Umstand, dafs Nickeloxydulhydrat in Ammoniaksalz enthaltendem Ammoniak leichter löslich ist, als in reinem Ammoniak, kann mithin benutzt werden, um ein reines Nickeloxydulhydrat zu gewinnen. Zu dem Ende fällt man ein Nickelsalz mit überschüssigem kohlensäurefreiem Natronhydrat in der Kälte, filtrirt den Niederschlag ab, wascht mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, dann mit ammoniakhaltigem Wasser und schliefslich mit kochendem Wasser aus.

Durch das Waschen mit verdünntem Ammoniak wird namentlich das noch im Niederschlag vorhandene Nickelsalz leicht gelöst und entfernt. Der Niederschlag ist nun säurefrei. Das Waschen mit kochendem Wasser bezweckt endlich die Entfernung von etwa noch vorhandenem fixem Alkali.

---

48) Ueber chromsaures Nickeloxydul und chromsaures Nickeloxydulammoniak;

von *E. A. Schmidt*, stud. pharmac.

Obschon bereits vor einigen Wochen durch die Untersuchungen von Freese *) festgestellt worden ist, dafs die früher von Malaguti und Sarzeau **) angegebene Zusammensetzung des chromsauren Nickeloxyduls eine falsche ist, so halte ich es doch nicht für interesselos, den Analysen von Freese noch eine Bestätigung hinzuzufügen, um so mehr, als ich bereits geraume Zeit vor der Veröffentlichung jener neuen Angaben zu denselben Resultaten gelangt war, und im Stande bin, Freese's Angaben noch zu erweitern.

Durch nachstehende Analysen ergiebt sich ebenfalls die Formel für das lufttrockene Salz als $3\,NiO\,CrO^3 + 6\,H^2O$, wogegen Malaguti und Sarzeau $4\,NiO\,CrO^3 + 6\,H^2O$ angaben.

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet
3 NiO	50,89	50,49	51,88
CrO^3	23,06	22,76	23,20
6 H^2O	26,05	26,75	24,92
	100,00	100,00	100,00.

Dieses $^1/_3$-chromsaure Nickeloxydul bildete sich jedoch nur rein und unvermischt, so lange Nickeloxydul im Ueberschusse vorhanden ist, indem im anderen Falle, wenn die Menge der Chromsäure überwiegt, je nach den Mengenverhältnissen basische Salze einer anderen Zusammensetzung, auf welche ich noch zurückkommen werde, entstehen. Dasselbe wurde dargestellt durch Vermischen kochender Lösun-

---

*) Zeitschrift für Chemie, Bd. VI, H. 1.

**) Ann. de chim. et phys. T. IX.

gen von 2 Moleculen schwefels. Nickeloxyduls und 1 Mol. neutralen chroms. Kali's, wobei es sich sofort als ein braunrothes, vollständig amorphes Pulver abscheidet, unter gleichzeitiger Bildung von saurem chroms. Kali und in diesem Falle von schwefels. Nickeloxydul-Kali, entstanden durch Vereinigung des gleichzeitig mit entstehenden schwefels. Kali's mit dem im Ueberschusse angewandten schwefels. Nickeloxydul. Letzteres Salz schied sich aus dem Filtrate in wohlausgebildeten blaugrünen säulenförmigen Krystallen ab, und ergab sich für das mehrfach umkrystallisirte Salz die Formel $NiOSO^3, K^2OSO^3 + 6H^2O$:

	berechnet	gefunden
NiO	17,14	17,06
K^2O	21,58	21,75
$2\,SO^3$	36,58	36,61
$6\,H^2O$	24,69	24,78
	100,00	100,20.

Bei Anwendung von 2 Mol. neutralen chroms. Kali's und 1 Mol. schwefels. Nickeloxyduls entsteht unter den nämlichen Verhältnissen ein Salz, welches zwar in der Färbung dem $^1/_3$-chroms. Nickeloxydul vollständig gleicht, dabei aber eine wesentlich verschiedene Zusammensetzung besitzt.

Nachstehende Analysen zweier jedesmal besonders dargestellten Salze führen zu der Formel : $5\,NiO.\ 2\,CrO^3 + 12\,H^2O$:

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet
5 NiO	46,06	46,89	47,00
$2\,CrO^3$	25,18	25,09	25,56
$12\,H^2O$	28,76	28,02	27,44
	100,00	100,00	100,00.

Auch hierbei ist, wie in vorigen Analysen, der Wassergehalt etwas zu hoch gefunden worden; ein Umstand, der jedoch leicht darin seine Erklärung findet, dafs das Nickelchromat lufttrocken zur Analyse verwendet wurde und sel-

biges somit leicht noch geringe Menge hygroscopischen Wassers enthalten konnte. — Eine weitere Vermehrung der Menge des chroms. Kali's in dem Verhältnifs von 4 : 1 ergab ein Salz von der Zusammensetzung $2NiO\ CrO^3 + 6H^2O$:

	gefunden		
	I.	II.	berechnet
$2NiO$	41,76	41,92	41,50
CrO^3	29,09	28,91	28,27
$6H^2O$	29,15	29,17	30,23
	100,00	100,00	100,00.

Es liegt nach diesen Resultaten wohl die Vermuthung nahe, dafs es zwei verschiedene basische Nickelchromate, nämlich $^1/_3$- und $^1/_2$-chromsaures Salz giebt, und dafs das bei Anwendung von 2 Mol. chromsauren Kali's und 1 Mol. schwefelsauren Nickeloxyduls resultirende $^2/_5$-chromsaure Salz nur als eine Aneinanderlagerung jener beiden zu betrachten ist. — In der That scheint das $^1/_2$-chromsaure Nickeloxydul der Endpunkt der Reaction, das an Chromsäure reichste Nickelsalz zu sein; denn bei Anwendung eines noch gröfseren Ueberschusses von chroms. Kali, in dem einen Falle von zehn und in dem anderen von zwölf Moleculen, entstand kein chromsäurereicheres Salz; allerdings zeigte sich der eigenthümliche Umstand, dessen Erklärung ich vorläufig noch dahingestellt sein lassen mufs, dafs hierbei in beiden Fällen nicht reines $^1/_2$-chromsaures Nickeloxydul, sondern ein Gemisch, anscheinend aus $^1/_2$- und $^2/_5$-chromsaurem Salz entstand; immerhin bildete sich aber weder in dem einen noch in dem andern Falle ein weniger basisches, chromsäurereicheres Salz, als das $^1/_2$-chromsaure Nickeloxydul.

	I.	II.	III.
	(12 Mol. K^2OCrO^3)		(10 Mol. K^2OCrO^3)
CrO^3	28,89	28,95	29,05
NiO	49,48	49,33	49,75

Wenn zwar somit die Umstände, unter denen sich das $^1/_2$-chromsaure Nickeloxydul constant bildet, noch nicht voll-

kommen aufgeklärt sind; so steht es doch nach jenen beiden übereinstimmenden Analysen getrennt dargestellter Salze fest, dafs dasselbe existirt, und kann daher das $^2/_5$-chromsaure Salz als durch moleculare Aneinanderlagerung des $^1/_3$- und $^1/_2$-chromsauren Nickeloxyduls entstanden betrachtet werden, wogegen die übrigen Nickelchromate, welche je nach der Menge des Ueberschusses von chromsaurem Kali sich bilden, nur als Gemische jener beiden Salze in wechselnden Verhältnissen anzusehen sind.

Malaguti und Sarzeau stellten mittelst des basischen Nickelchromats noch eine Ammoniakverbindung dar, indem sie einfach den noch feuchten Niederschlag der mehrstündigen Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit überliefsen, wobei in dem Mafse, als dieselbe fortschreitet, das basisch-chromsaure Nickeloxydul verschwinden und sich an dessen Stelle ein krystallinisches Pulver abscheiden soll. Es beruht diese Methode nach Angabe von Malaguti und Sarzeau auf der Schwerlöslichkeit der Ammoniakverbindung des Nickelchromats in Ammoniak; jedoch ist diefs nicht in dem Mafse der Fall, wie Malaguti und Sarzeau angeben, indem schon verhältnifsmäfsig kleine Quantitäten von Ammoniakflüssigkeit (0,960 spec. G.) hinreichen, um den Niederschlag nach einiger Zeit vollständig aufzulösen, ohne dafs sich Krystallrudimente abscheiden, und wenn wirklich eine Ausscheidung stattfindet, so ist dieselbe im Verhältnifs zu dem unbenutzt in ammoniakalische Lösung gehenden Salze aufserordentlich gering. Wendet man andererseits zu wenig Ammoniak an, so findet wohl eine theilweise Lösung, aber keine Krystallabsonderung, selbst nach mehrwöchentlichem Stehen statt.

Diese Schwierigkeiten lassen sich jedoch in höchst einfacher Weise umgehen, wenn man das noch feuchte, auf die eine oder die andere Weise dargestellte Nickelchromat mit Ammoniak zu einem dünnen Brei anrührt und so lange

Ammoniakgas einleitet, bis die braune Farbe vollständig verschwunden ist. Auf diese Weise scheiden sich reichliche Mengen von chromsaurem Nickeloxydul-Ammoniak als ein gelbgrünes krystallinisches Pulver ab, und ist nur erforderlich, dasselbe von der blaugrünen Flüssigkeit zu trennen, mit wenig ammoniakhaltigem Wasser nachzuspülen und es möglichst schnell durch Pressen zwischen Fliefspapier, unter Vermeidung jeglicher Erwärmung, zu trocknen. Da das so gebildete chroms. Nickeloxydul-Ammoniak, wie sich aus untenstehenden Analysen ergiebt, Nickeloxydul und Chromsäure in dem Verhältnifs wie im neutralen chromsauren Nickeloxydul enthält, so ist es natürlich, dafs ein Theil des Nickeloxyduls des basischen Nickelchromats bei der Bildung jenes Salzes abgeschieden und als Nickeloxydul-Ammoniak in Lösung gehen mufste; auch aus dieser Lösung lassen sich leicht noch Krystalle von chromsaurem Nickeloxydul-Ammoniak darstellen, indem man nur nöthig hat einige Krystalle von neutralem chromsaurem Ammoniak in die gesättigte Lösung hineinzustellen, wodurch eine sofortige Ausscheidung kleiner Kryställchen jener Ammoniakverbindung beginnt.

Das so auf die eine oder die andere Weise dargestellte Salz bildet nur sehr kleine undeutliche Krystalle; gröfser und besser ausgebildet lassen sich dieselben erhalten, wenn man die ammoniakalische Lösung des basischen Nickelchromats mit Alkohol schichtet, wobei in dem Mafse, als derselbe diffundirt, sich wohlausgebildete prismatische Krystalle ausscheiden. — Dieselben sind von gelbgrüner Farbe, zeigen jedoch in dem durchfallenden Lichte Dichroïsmus. Bei dem Liegen an der Luft und noch schneller durch Erwärmen erleiden sie eine Farbenveränderung und gleichzeitige Zersetzung, indem Ammoniak entweicht und ein Theil des Salzes wieder in chromsaures Nickeloxydul übergeht.

Malaguti und **Sarzeau** geben dieser Ammoniakverbindung die Formel: $NiOCrO^3, 6NH^3 + 4H^2O$, jedoch stimmt diese Zusammensetzung nicht mit meinen Analysen überein, nach welchen sich ein wasserfreies Salz, zusammengesetzt $NiOCrO^3, 6NH^3$ ergiebt. — Die verschiedene Darstellungsweise hat auf die Zusammensetzung des Salzes keinen Einflufs, denn die zur Analyse I verwendeten Krystalle wurden aus wässeriger, die von Analyse II aus verdünnter alkoholischer Lösung erhalten, und beide ergaben dieselbe procentische Zusammensetzung :

gefunden I.	gefunden II.		berechnet
36,41	36,11	CrO^3	36,24
27,13	26,99	NiO	27,01
36,50	36,72	$6NH^3$	36,75
100,04	99,82		100,00

Das Chrom wurde in den verschiedenen Analysen vom Nickel durch Schmelzen des betreffenden Salzes mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter getrennt und hierauf nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser in dem Filtrate die Chromsäure als Chromoxyd, dagegen das Nickel durch nochmaliges Auflösen des auf dem Filter restirenden Nickeloxyduls und Fällen mit Natronhydrat als Oxydul bestimmt. Auf einfachere Weise läfst sich die Trennung auch bewirken, wenn man das basische Nickelchromat in wenig verdünnter Schwefelsäure löst, und hierzu sofort nach vollzogener Lösung, ohne vorher mit Wasser zu verdünnen, ein genügendes Quantum möglichst concentrirter Natronlauge bringt; so wird das Nickel als Oxydulhydrat gefällt, wogegen die Chromsäure vollständig in Lösung bleibt. Es ist jedoch erforderlich, die betreffenden Lösungen möglichst concentrirt anzuwenden, da bei verdünnten Lösungen leicht Spuren von Chrom mitgefällt werden können; beobachtet man indessen diese Vorsichtsmafsregel, so erhält man sichere und genaue Resultate.

---

49) Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf αChlor- und βJodpropionsäure;

von *W. Heintz.*

Nach der Entdeckung der Glycolamidsäuren hatte ich gehofft, dafs von anderen Seiten versucht werden würde, homologe Verbindungen derselben darzustellen. Es ist diefs unerwarteter Weise nicht geschehen. Wir kennen bis jetzt von den Di- und Triamidsäuren, wovon gewifs ganze Reihen existiren, nur die Di- und Triglycolamidsäure.

Aber nicht dieser Umstand allein, sondern auch das Interesse, welches die höchst wahrscheinlich existenzfähigen isomeren, von den kohlenstoffreicheren Säuren der Fettsäurereihe sich ableitenden Di- und Triamidsäuren erwecken, hat mich veranlafst, das Verhalten der verschiedenen Chlorpropionsäuren zu Ammoniak zu studiren.

Man durfte voraussehen, dafs die aus der Milchsäure dargestellte Chlorpropionsäure, welche als von der Aethylidenmilchsäure abstammend besser Aethylidenchlorpropionsäure genannt werden könnte, das bekannte, aus Aldehydammoniak unter der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure entstehende Alanin und zwei neue Amidsäuren liefern werde, während aus der gleichen Zersetzung der Aethylenchlorpropionsäure drei jenen Substanzen isomere Körper hervorgehen dürften. Diesen sechs Körpern würden folgende Structurformeln zukommen.

Aethylidenkörper:

	$CO . OH$	$CO . OH$
	$CH . CH^3$	$CH . CH^3$
NH^2	NH	$N(CH . CH^3).(CO.OH)$
$CH . CH^3$	$CH . CH^3$	$CH . CH^3$
$CO . OH$	$CO . OH$	$CO . OH$
Alanin; Aethylidenlactamidsäure	Diäthylidenlactamidsäure	Triäthylidenlactamidsäure.

Aethylenkörper :

	CO . OH	CO . OH
	CH^2	CH^2
	CH^2	CH^2
NH^2	NH	N . CH^2 . CH^2 . (CO . OH)
CH^2	CH^2	CH^2
CH^2	CH^2	CH^2
CO . OH	CO . OH	CO . OH
Aethylen-alanin; Aethylenlact-amidsäure	Diäthylen-lactamid-säure	Triäthylen-lactamid-säure.

Verhalten des Ammoniaks zu Aethylidenchlorpropionsäure.

Wird Aethylidenchlorpropionsäure mit wässerigem Ammoniak gekocht, so bildet sich reichlich Salmiak und nach längerem Kochen ist alles darin enthaltene Chlor in diesen Körper übergegangen. Zu meinem Versuch diente Chlorpropionsäure, welche aus Milchsäure dargestellt worden war.

Zur näheren Untersuchung der Producte wird so viel Salmiak als möglich durch Krystallisation entfernt und die syrupdicke Mutterlauge, welche auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure keine schwer lösliche Substanz absetzt, durch mehrfaches Eindunsten mit überschüssiger Bleiglätte vom Ammoniak befreit. Zieht man den endlich zur Trockne gebrachten Rückstand mit Wasser aus, so erhält man eine Lösung, aus der durch Silberoxyd eine Spur Chlor, durch Schwefelwasserstoff Silber und Blei ausgeschieden werden können. Beim Verdunsten der Flüssigkeit bleibt eine verhältnifsmäfsig nur kleine Menge einer krystallinischen Substanz, welche süfs schmeckt und mit Kupferoxyd gekocht diesen Körper mit schön dunkelblauer Farbe auflöst. Beim Erkalten und namentlich beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung scheiden sich kleine, sehr schön dunkelblaue pris-

matische Krystalle aus, welche nichts anderes als Alaninkupfer sind.

Allerdings war ich kurze Zeit zweifelhaft, ob ich sie als solche ansehen dürfte, weil ich bei der Untersuchung ihrer Eigenschaften fand, dafs wenigstens in einem Punkte mein Befund mit den Angaben Strecker's *) nicht recht harmonirte.

Strecker giebt nämlich an, dafs das Alaninkupfer bei 120° C. zwischen 6 und 7 pC. Wasser verliere. Ich fand aber, dafs die bis 100° C. getrocknete Substanz bei 120° C. innerhalb einer Stunde nur um 0,16 pC. an Gewicht abnahm. Selbst als die Temperatur auf 126° C. gesteigert wurde, verminderte sich das Gewicht innerhalb 3 Stunden nur um nicht ganz 1 pC. Allerdings genügt dann diese Temperatur, nur freilich erst in sehr langer Zeit (um circa 0,2 Grm. vollkommen von Wasser zu befreien, waren 36 Stunden erforderlich) constantes Gewicht zu erzielen.

Im Mittel zweier Versuche erhielt ich 7,1 pC. Wasser und 30,5 pC. Kupferoxyd. Das Alaninkupfer soll enthalten 6,99 pC. Wasser und 30,85 pC. Kupferoxyd.

Ich habe mich indessen überzeugt, dafs auch das aus Aldehydammoniak erzeugte Alaninkupfer, welches zu dem Ende besonders dargestellt wurde, die Eigenschaft theilt, das Wasser bei selbst 126° C. sehr langsam abzugeben, dafs es also wirklich alle Eigenschaften des aus Aethylidenchlorpropionsäure erhaltenen besitzt.

Die Mutterlaugen von der Darstellung des Alaninkupfers besafsen bei meinem Versuch eine grüne Farbe, enthielten aber nur eine geringe Menge organischer Substanz, deren Natur nicht weiter ausgemittelt werden konnte.

---

*) Diese Annalen LXXV, 36 und 37.

Da sich in dem wässerigen Auszuge der Bleiverbindung verhältnifsmäfsig nur wenig organische Substanz findet, so durfte ich der Hoffnung Raum geben, eine reichliche Menge der beiden Lactamidsäuren in der unlöslichen Bleiverbindung anzutreffen. Der Versuch ergab jedoch, dafs daraus nur Milchsäure ausgeschieden werden konnte.

Um diefs nachzuweisen, zersetzt man die Bleiverbindung durch verdünnte Schwefelsäure, filtrirt, scheidet die Schwefelsäure durch Barythydrat genau ab, fällt die Salzsäure durch Silberoxyd, mittelst Schwefelwasserstoff Silber und Blei aus und verdunstet die Lösung. Der dabei bleibende syrupartige Rückstand liefert mit Kalk gesättigt reichliche Mengen milchsauren Kalks, der durch Umkrystallisation gereinigt bei der Analyse 29,27 pC. Wasser und 18,12 pC. Kalk lieferte. Die Theorie verlangt 29,22 Wasser und 18,18 Kalk,

Die letzte Mutterlauge von der Krystallisation des milchsauren Kalks enthielt nur sehr wenig organische Substanz, in der sich allerdings noch Stickstoff nachweisen liefs, aber nur eine sehr kleine Menge

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs bei Einwirkung einer wässerigen Ammoniaklösung auf Aethylidenchlorpropionsäure hauptsächlich Milchsäure regenerirt wird, dafs also die Bestandtheile des Wassers bei diesem Procefs eine wesentliche Rolle spielen. Da die Menge des gebildeten Alanins nur gering ist, so ist der Grund leicht ersichtlich, weshalb die gewifs schwieriger entstehenden Di- und Trilactamidsäuren gar nicht aufgefunden werden können. Sie werden dabei entweder gar nicht, oder nur in sehr geringer Menge erzeugt.

In der Meinung, alkoholische Lösung von Ammoniak werde die Bildung des Alanins und der genannten Amidsäuren begünstigen, habe ich die Aethylidenchlorpropionsäure mit vollkommen absolutem Alkohol, der mit Ammoniak gesättigt war, in ähnlicher Weise anhaltend gekocht, wie bei

dem ersten Versuch mit wässeriger Ammoniaklösung. Es ergab sich dabei, dafs die Zersetzung viel langsamer vorschreitet, als in jenem Falle. Erst nach längere Zeit fortgesetztem Kochen schied sich beim Erkalten der Flüssigkeit etwas Salmiak aus, der jedesmal von derselben getrennt ward, bevor das Kochen fortgesetzt wurde. Erst die späteren Ausscheidungen waren von organischer Substanz nicht vollkommen frei.

Da nach etwa 6 tägigem Kochen immer noch eine bedeutende Menge der Aethylidenchlorpropionsäure umzersetzt war, so fügte ich dem Alkohol etwas wässeriges Ammoniak bei, in der Hoffnung, dadurch den chemischen Procefs zu beschleunigen, ohne ihm eine andere Richtung zu geben. Erstere Vermuthung bestätigte sich in der That. Die weitere Untersuchung führte aber zu dem Beweis, dafs der chemische Vorgang durch den Zusatz von Wasser ein ganz anderer wurde.

Nach möglichstem Auskrystallisiren des Salmiaks erhält man eine dickflüssige Flüssigkeit, wovon eine Probe auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure keinen Niederschlag giebt. Eine schwer lösliche Säure, ähnlich der Triglycolamidsäure, ist also unter den Producten der Umsetzung in wesentlicher Menge nicht enthalten.

Zur weiteren Scheidung wird wie bei dem ersten Versuch das Ammoniak und das Chlor durch Eindampfen mit Bleiglätte aus der Flüssigkeit entfernt.

Zur Untersuchung des in Wasser nicht löslichen Bleisalzes habe ich es mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Barythydrat genau von der Schwefelsäure, mit Silberoxyd von dem Chlor, mit Schwefelwasserstoff von Spuren von Blei und Silber befreit und darauf abgedunstet und die concentrirte Lösung mit Alkohol zersetzt. Es entstand bei meinem Versuch ein Niederschlag,

welcher mit Alkohol gewaschen und geprefst sich als ein Magnesiasalz herausstellte. Offenbar war die angewendete Bleiglätte magnesiahaltig gewesen. Es wurde durch Kalkhydrat in Kalksalz verwandelt und ergab sich, dafs die damit verbundene Säure Milchsäure war. Das krystallisirte Kalksalz besafs nicht nur alle Eigenschaften des milchsauren Kalks, sondern auch seine Zusammensetzung.

0,2696 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 150° C. 0,0784 Wasser und hinterließen geglüht 0,0506 Kalk, entsprechend 29,08 pC. Wasser und 18,77 pC. Kalk. Der milchsaure Kalk enthält der Theorie nach 29,2 pC. Wasser und 18,2 pC. Kalk.

Bei weiterem Zusatz von Alkohol fiel nur noch eine kleine Menge des pulverförmigen Magnesiasalzes nieder. Durch Aether aber entstand eine freilich nur geringe Menge eines neuen Niederschlags, der nicht pulverig erschien, sondern sich zu einer klebrigen Masse vereinigte.

Die davon getrennte ätherisch-alkoholische Flüssigkeit enthielt Milchsäure in nicht unbedeutender Menge. Das daraus dargestellte, durch Umkrystallisiren gereinigte Kalksalz besafs alle Eigenschaften des milchsauren Kalks und auch seine Zusammensetzung :

0,4213 Grm. desselben verloren bei 150° C. 0,1225 an Gewicht und hinterliefsen geglüht 0,0776 Kalk. Es sind also gefunden 29,08 pC. Wasser und 18,42 pC. Kalk.

Jener klebrige Niederschlag enthielt Stickstoff, aber auch Kalk, Magnesia und etwas Eisen. Letztere habe ich durch Kalkhydrat abgeschieden, und das Filtrat nach Abscheidung des Ueberschusses von Kalk mittelst Kohlensäure eingedampft. Es krystallisirte noch eine kleine Menge milchsauren Kalks, die möglichst vollkommen abgeschieden wurde.

Zur weiteren Untersuchung der erhaltenen Mutterlauge schied ich den Kalk durch eine möglichst geringe Menge Oxalsäure vollständig ab, dampfte fast zur Trockne ein und fällte durch Alkohol und Aether, um die noch vorhandenen

Spuren von Milchsäure vollkommen zu entfernen. Den erhaltenen nur noch geringen Niederschlag kochte ich dann mit Kupferoxydhydrat. Die dadurch entstandene dunkelblaue Lösung setzte bei freiwilligem Verdunsten Krystalle in nur kleiner Menge ab, die Hauptmasse der Lösung trocknete zu einem dunkelblauen Syrup ein, der nach und nach fest wurde, ohne Krystallisation zu zeigen. In Alkohol löste sich diese blaue Masse auf und Aether fällte zuerst eine kleine Menge einer mit grüner Farbe löslichen Substanz. Weiterer Zusatz von Aether schlug dann den Körper nieder, welchem die dunkelblaue Farbe eigen, während schliefslich die ätherische Flüssigkeit noch blau gefärbt erschien.

Bei freiwilliger Verdunstung der wässerigen Lösung des durch Aether gefällten blauen Körpers hinterblieb eine feste, dunkelblau gefärbte, durchsichtige, unvollkommen krystallinisch erscheinende Substanz, welche sich in Wasser sehr leicht mit tief blauer Farbe löste. Unter dem Mikroscop sieht man deutlich kleine blaue Krystalle eingebettet in einer ebenfalls blauen amorphen, aber durchsichtigen Masse. Jene Krystalle glaube ich für Alaninkupfer halten zu dürfen. Die amorphe Masse könnte möglicher Weise die Kupferverbindung der Di- und Triäthylidenlactamidsäure sein. Ihre Menge war viel zu gering, um eine weitere Untersuchung zu gestatten. Mit Einschlufs jener Krystalle betrug die Menge derselben, welche aus 40 Grm. Monochlorpropionsäure erhalten worden war, nur zwischen 0,05 und 0,1 Grm.

Die Flüssigkeit, welche von dem unlöslichen Bleisalz getrennt ist, wird durch Silberoxyd von einer Spur Chlor, durch Schwefelwasserstoff von Silber- und Bleioxyd und durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff befreit. Beim nunmehrigen Abdampfen entwickelt sich saurer Geruch. Man mufs sie also der Destillation unterwerfen. Es bleibt schliefslich eine syrupartige Flüssigkeit, welche bei 130° C. nicht kocht. Durch

nochmaliges Verdünnen mit Wasser und Destillation, bis das in den Rückstand eintauchende Thermometer 130° C. zeigt, erhält man noch etwas der destillirbaren Säure. Aus dem Rückstande fällt dann absoluter Alkohol das Alanin aus, während in die Lösung eine verhältnifsmäfsig nur kleine Menge organischer Substanz übergeht. Die Aetheralkohollösung enthält endlich neben Spuren von Alanin nur eine kleine Menge jener flüchtigen Säure.

Diese Säure ist nichts anderes als Aethoxypropionsäure (Aethylmilchsäure), wie folgende Versuche beweisen.

Sättigt man das erhaltene Destillat mit Kalk und verdunstet man die Lösung, so bleibt ein weifser Rückstand, der in heifsem Wasser nicht wesentlich löslicher ist, als in kaltem, der aber durch allmäliges Verdunsten der gesättigten Lösung in mikroscopisch kleinen prismatischen Krystallen anschiefst. Diese scheinen dem quadratischen System anzugehören und sind an ihrem Ende durch gerade auf die Prismenflächen aufgesetzte Octaëderflächen begrenzt.

Die Analysen der mehrmals umkrystallisirten Verbindung lieferten die gleichen Resultate, ob diefs Salz aus der wässerigen (III.) oder verdünnt alkoholischen Lösung (I. und II.) krystallisirt war.

I. 0,1820 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,2619 Kohlensäure und 0,1144 Wasser. Im Schiffchen blieben 0,0621. Darin waren 0,0001 Kohle und 0,0380 Kalk.

II. 0,1851 Grm. der bei 150° C. getrockneten Substanz lieferten 0,2670 Kohlensäure und 0,1110 Wasser. Der Rückstand wog 0,0660 und enthielt 0,0003 Kohle und 0,0380 Kalk.

III. 0,2383 Grm. lieferten 0,3468 Kohlensäure und 0,1439 Wasser, und hinterliefsen 0,0852 Rückstand, der 0,0002 Kohle und 0,0494 Kalk enthielt.

Folgende Tabelle giebt die erhaltenen Resultate wieder :

	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	42,90	43,58	43,85	43,80	C^{10}
Wasserstoff	6,98	6,66	6,71	6,57	H^{18}
Calcium	14,91	14,66	14,81	14,60	Ca
Sauerstoff	35,21	35,10	34,63	35,03	O^6
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Die lufttrockene Substanz verliert bei 100 bis 150° C. 11,44 bis 11,83 pC. Wasser. Das wasserhaltige Salz ist also gemäfs der Formel $C^{10}H^{18}CaO^6 + 2 H^2O$ zusammengesetzt, welche Verbindung 11,6 pC. Wasser enthalten mufs. Es leidet hiernach keinen Zweifel, dafs dieser Körper das Kalksalz der Aethoxypropionsäure ist. Er besitzt in der That die Zusammensetzung, wie die Eigenschaften des äthylmilchsauren Kalks, welchen Wurtz *) früher auf andere Weise dargestellt hat. Würtz hat nur übersehen, dafs das krystallisirte Salz Krystallwasser enthält, weil er nur das bei 100° C. getrocknete untersucht hat.

Aufser dieser Säure und dem Alanin habe ich in dem nach Behandlung mit Bleioxyd in Wasser löslichen Producte keine dritte organische Substanz bestimmt nachweisen können. Allerdings schien der Umstand, dafs bei Umkrystallisation des Alanins durch *Lösen* in Wasser und Schichten mit Alkohol, bei einem gewissen höheren Alkoholgehalt sich nicht Krystalle, sondern eine syrupartige Masse ausschied, darauf hinzudeuten, dafs noch ein dritter Körper zugegen sei. Indessen fand sich, dafs dieser Syrup in Ammoniak haltendem Wasser gelöst und mit Alkohol geschichtet von Neuem Alanin absetzt, während aus der Lösung eine kleine Menge eines Kalksalzes von den Eigenschaften des äthylmilchsauren Kalks erhalten werden kann.

Die Frage zu entscheiden, ob der Alkohol allein oder nur im Verein mit Ammoniak auf Aethylidenchlorpropionsäure

*) Ann. chim. phys. [3] LIX, 171.

wirkend die Bildung einer Aethylmilchsäureverbindung veranlassen kann, habe ich jene Säure mit absolutem Alkohol gemischt im Wasserbade längere Zeit erhitzt. Wasser schied dann einen Aether aus, der in gewöhnlicher Weise gereinigt und getrocknet reichlich Chlor enthielt und bei einer Temperatur von 140° C. vollständig sich verflüchtigte. Beim Kochen mit Kalkmilch ging der Aether in Chlorcalcium und milchsauren Kalk über. Nach genauer Abscheidung des Chlors durch schwefelsaures Silber und Verdunsten des Filtrats zog kochender absoluter Alkohol keinen äthylmilchsauren Kalk aus; der gebildete Aether war also reiner Chlorpropionsäureäther.

Der Vorgang, welcher bei der Einwirkung von Ammoniak und Alkohol auf Aethylidenchlorpropionsäure vorzugsweise stattfindet, ist nach den gewonnenen Resultaten der, dafs Ammoniak und Alkohol gleichzeitig agirend der Säure das Chlor entziehen, welches sich mit dem aus dem Hydroxylwasserstoff des Alkohols und Ammoniak entstehenden Ammonium verbindet, während Aethoxyl an die Stelle des austretenden Chlors tritt. Es bildet sich äthylmilchsaures Ammoniak und Chlorammonium.

Alkoholisches Ammoniak wirkt also auf Aethylidenchlorpropionsäure vorzugsweise wie ein Ammoniumäthylat. Aufserdem wird ein kleinerer Theil der Säure allerdings auch so umgesetzt, dafs unter Ersatz des Chlors derselben durch Amid neben Salmiak Alanin entsteht.

Von der Milchsäure, welche unter den fraglichen Zersetzungsproducten gefunden ist, nehme ich an, dafs sie erst gebildet worden, nachdem zur Vollendung der Umsetzung der alkoholischen Flüssigkeit wässeriges Ammoniak beigegeben war. Denn die Bildung derselben aus Alkohol, Ammoniak und Aethylidenchlorpropionsäure ist bei Abwesenheit jeder Spur Wasser nur unter gleichzeitiger Bildung von

Chloräthyl möglich. Aber weder diese Körper, noch auch das durch Zersetzung desselben mittelst Ammoniak möglicherweise entstandene Aethylamin haben in den Umsetzungsproducten bemerkt werden können.

Dafs unter den obwaltenden Umständen Di- und Trilactamidsäure nicht oder in nicht nachweisbaren Mengen entsteht, findet seinen Grund ohne Zweifel in der Schwierigkeit, mit der der Ammoniakwasserstoff überhaupt durch den Chlorrest der Aethylidenchlorpropionsäure ersetzt wird.

Verhalten des Ammoniaks zu der Aethylenjodpropionsäure.

Zwar hatte ich die Absicht, zu dieser zweiten Versuchsreihe nicht von der betreffenden Jod-, sondern ebenfalls von der Chlorverbindung auszugehen, welche Wichelhaus *) aus der Glycerinsäure darzustellen gelehrt hat. Ich fand jedoch, dafs dem Vortheil der Anwendung des billigeren Chlors anstatt des Jods mehr als die Wage gehalten wird durch den Nachtheil allzugeringer Ausbeute an wirklich reiner Substanz. Deshalb zog ich es vor, mich der leichter in gröfserer Menge rein darstellbaren Jodpropionsäure als Ausgangspunkt für die Arbeit zu bedienen.

Es schien mir indessen von Interesse, die Angaben von Wichelhaus, dafs die nach der von ihm angegebenen Methode dargestellte Säure wirklich Chlor- und nicht Dichlorpropionsäure ist, welche letztere Säure der Theorie nach als Umsetzungsproduct der Glycerinsäure durch Phosphorpentachlorid erwartet werden durfte, bei der gebotenen Gelegenheit zu prüfen.

Es hat daher Herr Apotheker Ernst Schmidt auf meine Veranlassung das daraus dargestellte Barytsalz analysirt und in der That Zahlen gefunden, welche den von

*) Diese Annalen CXXXV, 253.

Wichelhaus erhaltenen sowie den von der Theorie verlangten sehr nahe kommen. Die gewonnenen Resultate sind folgende :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	20,05	20,45	6 C
Wasserstoff	2,48	2,28	8 H
Chlor	19,59	20,17	2 Cl
Baryum	39,10	38,92	1 Ba
Sauerstoff	18,78	18,18	4 O
	100,00	100,00.	

Die Thatsache ist also richtig, die Erklärung derselben aber noch nicht möglich. Keinenfalls halte ich es für annehmbar, dafs die Chlorwasserstoffsäure, welche sich bei der stattfindenden Reaction in Menge bildet, hier eine ähnliche reducirende Rolle spiele, wie bei der analogen Bildung der *β* Jodpropionsäure die Jodwasserstoffsäure. Vielmehr scheint es mir wahrscheinlich, dafs die reichlich entstehenden, die Ausbeute an Chlorpropionsäure so sehr beeinträchtigenden Nebenproducte auch die Function übernehmen, die eigentlich entstehende Dichlorpropionsäure in Chlorpropionsäure zu verwandeln.

Verhalten der alkoholischen Ammoniaklösung gegen Aethylenjodpropionsäure.

Um die Einwirkung des Ammoniaks auf die *β* Jodpropionsäure zu studiren, habe ich sowohl eine wässerige, als eine alkoholische Lösung des ersteren angewendet, in beiden Fällen aber dieselben Producte erhalten. Das Resultat unterschied sich nur darin, dafs bei Anwendung alkoholischen Ammoniaks sich aus der Lösung kleine Krystalle aussonderten, die ich, weil sie sich von dem gebildeten Jodammonium durch Waschen mit Alkohol leicht befreien liefsen, für sich untersucht habe.

Diese, zarte mikroscopische sechsseitige Täfelchen bildenden Krystalle waren gänzlich frei von Jod, reagirten alkalisch und entwickelten mit Natronlauge vermischt Ammoniak. Die in dem Ammoniak enthaltene Säure enthielt reichlich Stickstoff; denn der bei der Verdunstung einer mit überschüssigem Barythydrat gemischten Probe derselben bleibende Rückstand gab mit Natronkalk gemischt und geglüht Anlafs zu einer bedeutenden Ammoniakentwickelung.

Die Krystalle lösten sich sehr leicht in Wasser und die Lösung hinterliefs im Wasserbade oder über Schwefelsäure verdunstet einen schwach sauer reagirenden Syrup, aus dem sich zwar allmälig Krystalle absetzten, die sich aber nicht durch Umkrystallisation reinigen liefsen. Das aus diesen Krystallen dargestellte Barytsalz besafs ganz ähnliche Beschaffenheit und konnte auch aus verdünnter alkoholischer Lösung nicht krystallisirt werden. Die wässerige Lösung gab mit wenig Alkohol versetzt einen syrupartigen Niederschlag; die durch genaues Ausfällen des Baryts mittelst Schwefelsäure ausgeschiedene freie Säure bildete, im Wasserbade verdunstet ebenfalls einen dicken Syrup, welcher mit der Zeit einzelne sehr kleine Krystalle ausschied und auch mittelst Alkohol in keiner Weise zu deutlicherer und massenhafterer Krystallisation gebracht werden konnte.

Eben so zeigte sich auch die Kupfer- und die Zinkverbindung (beide durch anhaltendes Kochen der freien Säure mit Kupferoxydhydrat respective basisch-kohlensaurem Zinkoxyd dargestellt) unter allen Umständen unkrystallinisch.

Wird aber die concentrirte Lösung jener freien Säure mit einigen Tropfen Ammoniak gesättigt und darauf mit ebenfalls concentrirter Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht allmälig ein krystallinischer Niederschlag, der leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Beim nochmaligen Lösen desselben in heifsem Wasser bleibt

aber eine geringe Menge eines weißen Pulvers zurück, welches ebenfalls eine Silberverbindung ist. Während aber jene krystallisirte Substanz Salpetersäure enthält, ist diese frei davon.

Eine vollständige Untersuchung dieser Substanzen war mir wegen zu geringer Menge derselben nicht möglich. Doch habe ich den Wasser- und Silbergehalt der krystallisirten Verbindung bestimmt.

0,2230 Grm. verloren bei 100° C. 0,0132 Wasser, und die 0,2198 restirender wasserfreier Substanz hinterließen geglüht 0,1080 Silber, also 49,14 pC. Der Wassergehalt der Krystalle beträgt 5,66 pC.

Weiter unten werde ich den Beweis liefern, daß dieser Körper das dilactamidsalpetersaure Silber und das bei dem Umkrystallisiren der Krystalle entstehende weiße Pulver das neutrale dilactamidsaure Silber ist.

Wird die von dem dilactamidsalpetersauren Silber möglichst befreite Flüssigkeit im Vacuum verdunstet und der Rückstand mit Alkohol (95 pC.) ausgekocht, so löst sich nur salpetersaures Silber, und es bleibt ein Rückstand, der sich in Wasser fast ganz löst. Alkoholzusatz fällt eine syrupartige Masse, welche sich in kochendem verdünntem Alkohol löst und beim Erkalten dieser Lösung in mehr oder weniger deutlichen Nadeln krystallisirt. Ich hielt diese Nadeln, da sie sich salpetersäure- und silberhaltig erwiesen, für lactamidsalpetersaures Silber. Indessen eine Silberbestimmung ergab 45,95 pC. Silber, anstatt 41,7 pC. Ich vermuthete daher eine Beimischung von saurem dilactamidsalpetersaurem Silber. In der That gelang es mir, diesen Körper auf folgende Weise vollkommen auszuscheiden.

Die sämmtliche Substanz wurde in nicht allzuwenig Wasser gelöst und so viel heißen Alkohols hinzugefügt, daß eine Trübung entstand, die sich allmälig in Form kleiner, aus feinen mikroscopischen Nädelchen bestehender Kugeln und

Wärzchen an der Wand und auf dem Boden des Gefäfses absetzten. Nachdem die Abscheidung vollendet war, wurde filtrirt und das Filtrat durch eine Kältemischung bis — 10° abgekühlt. Es schieden sich nun ziemlich lange farblose Nadeln aus, welche dem Anschein nach frei waren von dem aus verdünntem Alkohol in kleinen kugeligen Aggregaten von Nadeln sich abscheidenden dilactamidsalpetersauren Silber. Sie liefsen sich leicht abfiltriren und mit Alkohol vollständig auswaschen.

Dieser Körper, der, wie das dilactamidsalpetersaure Silber, Silber und Salpetersäure enthält, löst sich nicht nur in Wasser und verdünntem Alkohol viel leichter als dieses, sondern unterscheidet sich noch dadurch von ihm, dafs es beim Erhitzen verpufft. Mit Sand gemischt verbrennt es indessen ruhig, und habe ich es daher in diesem Zustande zur Bestimmung des Silbers sowie des Kohlen- und Wasserstoffs verwenden können. Es versteht sich von selbst, dafs der Sand vorher mit Salzsäure ausgekocht, mit Wasser gewaschen und geglüht werden mufs.

Bei 100° verliert dieser Körper kein Wasser, verändert sein Gewicht überhaupt gar nicht, wenn er in vollkommen lufttrockenem Zustande angewendet wird, obgleich er seine weifse Farbe mit einer blafsbräunlichen vertauscht.

Die Analyse ergab Folgendes :

I. 0,2216 Grm. gaben 0,0926 Silber.

II. 0,1956 Grm. gaben 0,1000 Kohlensäure, 0,0499 Wasser und 0,0817 Silber.

	gefunden		berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	—	13,94	13,90	3 C
Wasserstoff	—	2,83	2,70	7 H
Silber	41,79	41,77	41,70	1 Ag
Stickstoff	—	—	10,81	2 N
Sauerstoff	—	—	30,89	5 O
			100,00.	

Das Resultat dieser Analyse im Verein mit der Bildungsweise der untersuchten Substanz beweist zur Genüge, dafs dieselbe äthylenalaninsalpetersaures Silber ist, das man auch äthylenlactamidsalpetersaures Silber nennen kann.

Mit diesen Versuchen war die mir zu Gebote stehende Substanz verbraucht, und hoffte ich mehr davon bei Untersuchung der durch wässeriges Ammoniak aus der β Jodpropionsäure erhaltenen Zersetzungsproducte zu gewinnen, um dann die Eigenschaften der Aethylenlactamidsäure selbst studiren zu können.

Verhalten des wässerigen Ammoniaks zu Aethylenjodpropionsäure.

Zur Zersetzung der β Jodpropionsäure mittelst wässerigen Ammoniaks wählt man am Besten das Verfahren, welches ich *) für die gleiche Zersetzung der Monochloressigsäure beschrieben habe.

Zur Entfernung des Jods aus der Flüssigkeit wird dieselbe mit überschüssigem Bleioxyd mehrfach eingedampft und der dadurch von Ammoniak befreite Rückstand mit Wasser ausgezogen.

Das unlösliche Bleisalz bestand aus basischem Jodblei und enthielt keine bemerkliche Menge organischer Substanz. Weder das Bleisalz selbst noch auch der Rückstand von der Verdunstung der Flüssigkeit, welche durch Extraction des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure, Ausfällung des Jods durch Silberoxyd, des Bleies und Silbers durch Schwefelwasserstoff, der Schwefelsäure durch Barythydrat resultirte, schwärzte sich beim Erhitzen erheblich.

Genau eben so verhielt sich das bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak erhaltene unlösliche Bleisalz. Bei

*) Diese Annalen CXLV, 49.

Anwendung der Aethylenjodpropionsäure bildet sich also durch Einwirkung von Ammoniak keine Säure, welche durch Kochen mit überschüssigem Bleioxyd in in Wasser schwer lösliches Bleisalz überginge.

Die wässerige Lösung, welche von Jod gänzlich frei ist, wird heifs mit heifsem Alkohol vermischt. Hat man die richtigen Verhältnisse getroffen, so scheiden sich farblose nadelförmige Krystalle aus, die umkrystallisirt und dadurch gereinigt werden können.

Die Analyse derselben führte aber nicht zu einer einfachen Formel, wohl aber stimmten die gefundenen Verhältnisse des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes nach Abzug des Bleioxyds mit denen in der Dilactamidsäure nach Abzug eines Moleculs Wasser annähernd überein. Die gefundene Bleimenge (59,69 pC.) war aber für ein neutrales dilactamidsaures Blei (56,6 pC.) zu grofs.

Ich glaubte daher ein basisches Bleisalz der Dilactamidsäure vor mir zu haben.

In der That, leitet man durch die Lösung dieser Krystalle Kohlensäure, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Blei. Verdunstet man dann die Lösung zur Trockne und zieht den Rückstand mit etwas verdünntem Alkohol kochend aus, so krystallisirt, wenn man die richtige Menge und die richtige Verdünnung getroffen hat, ein weifses Salz aus, welches einen dichten Ueberzug auf der Oberfläche des Gefäfses bildet und aus sehr kleinen und dünnen Täfelchen besteht.

Die Analyse dieses Körpers, welcher bei 105° kaum eine Spur Wasser abgiebt, führte zu folgenden Zahlen :

I. 0,2424 Grm. gaben 0,2393 Kohlensäure, 0,0866 Wasser, 0,0414 Blei und 0,0581 Bleioxyd.

II. 0,2200 Grm. lieferten 0,0811 Platin.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	26,92	27,32	12 C
Wasserstoff	3,97	3,80	20 H
Blei	39,31	39,28	1 Pb
Stickstoff	5,24	5,31	2 N
Sauerstoff	24,56	24,29	8 O
	100,00	100,00.	

Die Substanz ist also saures dilactamidsaures Blei.

Die Identität der Säure in derselben mit der, welche in dem oben beschriebenen dilactamidsalpetersauren Silber neben Silberoxyd und Salpetersäure enthalten ist, ergiebt sich durch folgende Versuche.

Wird das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und die Lösung verdunstet, so bleibt ein Syrup, der in keiner Weise zur Krystallbildung gebracht werden kann, weder durch Verdunstung im Wasserbade, noch im Vacuum, noch in möglichst trockener Luft, noch endlich durch Fällung mittelst Alkohol. In allen Fällen entsteht ein dicker Syrup, der erst nach sehr langer Zeit allmälig krystallinische Structur annimmt, so dafs die Masse ein dem Wavellit ähnliches Ansehen gewinnt. Sättigt man die Lösung dieses Syrups mit Ammoniak und fügt man dann eine kleine Menge einer Lösung von salpetersaurem Silber hinzu, so entsteht ein auch in der Wärme schwer löslicher Niederschlag, den man abfiltrirt, sobald ein Tropfen der Silberlösung in der warmen Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Er kann leicht durch Waschen mit Wasser gereinigt werden. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten, besonders nach weiterem Zusatz von Silberlösung, farblose Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden können.

Beide Körper, welche vollkommen die Eigenschaften der S. 37 ff. erwähnten besitzen, habe ich der Analyse

unterwerfen; der fast unlösliche ist das neutrale dilactamidsaure Silber, der löslichere das dilactamidsalpetersaure Silber.

Analyse des dilactamidsauren Silbers:

I. 0,3254 Grm. des unlöslichen, bei 100° nicht an Gewicht verlierenden Salzes hinterließen geglüht 0,1862 Silber.

II. 0,2246 Grm. gaben 0,1583 Kohlensäure, 0,0524 Wasser und 0,1289 Silber.

III. 0,3406 Grm. lieferten 0,0887 Platin.

Hieraus ergiebt sich:

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet	
Kohlenstoff	—	19,22	19,20	6 C
Wasserstoff	—	2,59	2,40	9 H
Silber	57,22	57,39	57,60	2 Ag
Stickstoff	—	3,69	3,73	1 N
Sauerstoff	—	17,11	17,07	4 O
		100,00	100,00.	

Analyse des dilactamidsalpetersauren Silbers:

I. 0,1905 Grm. verloren bei 100° C. 0,0107 Wasser, und die zurückbleibenden 0,1798 hinterließen geglüht 0,0886 Silber.

II. 0,3283 Grm. verloren bei 100° C. 0,0185 Wasser.

III. 0,2339 Grm. lieferten 0,1407 Kohlensäure, 0,0492 Wasser und 0,1151 Silber.

Es folgt hieraus folgende Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Substanz:

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet	
Kohlenstoff	—	16,41	16,44	6 C
Wasserstoff	—	2,34	2,28	10 H
Silber	49,28	49,21	49,32	2 Ag
Stickstoff	—	—	6,39	2 N
Sauerstoff	—	—	25,57	7 O
			100,00.	

Zwei Molecule dieser Verbindung müssen in den Krystallen mit 3 Moleculen Wasser verbunden sein, denn gefunden sind 5,63 pC. und bei der S. 38 erwähnten Analyse

5,67 pC. Wasser, während jene Annahme 5,81 pC. erwarten läfst.

Das dilactamidsalpetersaure Silber kann leicht dadurch in dilactamidsaures Silber verwandelt werden, dafs man seine Lösung vorsichtig mit Ammoniak versetzt. In dem Mafse als die Salpetersäure von dem Ammoniak gebunden wird, fällt das dilactamidsaure Silber nieder.

Aus dem neutralen Silbersalz der Dilactamidsäure kann durch Schwefelwasserstoff leicht die reine Dilactamidsäure gewonnen werden, welche, wie schon erwähnt, zu einem dicken, farblosen, erst langsam und allmälig concentrisch strahlig erstarrenden Syrup eintrocknet.

Nur einmal ist es mir gelungen, die nicht sehr dickflüssige concentrirte Lösung der sehr reinen Säure durch Zusatz eines Partikelchens krystallinischer Säure zu langsamer Krystallisation zu veranlassen. Hier bildeten sich theils glänzende Krystallblätter, theils flache Nadeln.

Die Analyse der Säure lieferte folgende Zahlen :

0,2121 Grm. gaben 0,4360 Kohlensäure und 0,1305 Wasser.

0,2143 Grm. gaben 0,1298 Platin.

Hieraus ergiebt sich Folgendes :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	44,49	44,72	6 C
Wasserstoff	6,84	6,83	11 H
Stickstoff	8,60	8,70	1 N
Sauerstoff	40,07	39,75	4 O
	100,00	100,00.	

Der Versuch, durch Zersetzung des dilactamidsalpetersauren Silbers mittelst Schwefelwasserstoff salpetersaure Dilactamidsäure darzustellen, schlug insofern fehl, als die von dem Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit im Vacuum zu einem farblosen, nicht krystallisirenden Syrup verdunstet, aus dem auch durch Lösen in Alkohol (er ist darin leicht löslich) und durch Zusatz von Aether nicht Krystalle erhalten werden,

sondern ein Syrup. Dieser Syrup war offenbar salpetersaure Dilactamidsäure. Aber es gelang mir nicht, diese Verbindung in eine der Untersuchung zugängliche Form zu bringen. Auch war ein Versuch vergeblich, daraus ein krystallisirtes dilactamidsalpetersaures Blei darzustellen.

Durch Sättigung der salpetersauren Dilactamidsäure mit Kupferoxyd entsteht ein sehr leicht lösliches, beide Säuren enthaltendes Salz, welches im Wasserbade oder im Vacuum über Schwefelsäure ebenfalls zu einem durchsichtigen Syrup eintrocknet, welcher indessen vollkommen erhärtet. Versetzt man die lauwarme wässerige Lösung desselben mit Alkohol bis zur Trübung, so scheidet sich beim Erkalten ein blauer pulveriger Körper aus, der vollständig amorph erscheint. Die Untersuchung mittelst des Mikroscops lehrt jedoch, dafs er aus sehr kleinen undeutlichen Krystallen besteht.

Diese Krystalle enthalten Salpetersäure, Dilactamidsäure und Kupferoxyd. Aber die quantitative Analyse ergab einen weit bedeutenderen Gehalt an Kupferoxyd, als der Analogie mit dem Silbersalz willen erwartet werden durfte, nämlich 38,05 pC. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab 24,26 pC. Kohlenstoff und 3,53 pC. Wasserstoff.

Hiernach halte ich die untersuchte Substanz für ein Gemisch von dilactamidsaurem und dilactamidsalpetersaurem Kupfer mit überschüssigem Kupferoxydhydrat.

Die Kenntnifs des Umstandes, dafs das Silbersalz der Dilactamidsäure im Wasser schwer löslich ist, leitete zu der Methode, diese Säure von den übrigen Zersetzungsproducten der Aethylenjodpropionsäure durch Ammoniak zu scheiden.

Zu dem Zweck versetzt man die durch Bleioxyd vom Ammoniak und Jod, durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite nicht zu verdünnte Flüssigkeit mit Silberoxyd, bis die Farbe des Anfangs weifsen Niederschlages in die des Silberoxyds übergeht. Dann filtrirt man, wascht den Niederschlag

aus und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Lösung liefert im Wasserbade verdunstet die reine Dilactamidsäure.

Die von dem dilactamidsauren Silber abfiltrirte Flüssigkeit mufs, um Zersetzung zu vermeiden, die sich durch Schwärzung derselben kenntlich macht und namentlich im Licht schnell eintritt, möglichst bald durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Verdunstet man die von dem gebildeten Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit, so bleibt ein Syrup zurück, den ich lange Zeit sich selbst überlassen habe, ohne dafs er, selbst über Schwefelsäure stehend, fest und krystallinisch geworden wäre. Keine der salzartigen Verbindungen, welche ich daraus darzustellen versuchte, das Baryt-, Zink- und Kupfersalz, selbst die Silberverbindung, welche allerdings wegen leichter Zersetzbarkeit noch besondere Schwierigkeiten bietet, ist in eine der analytischen Untersuchung zugängliche Form zu bringen. Schliefslich aber gelang es mir, aus jenem Syrup die Aethylenlactamidsäure selbst in reinem Zustande zu erhalten.

Zu dem Ende schüttelt man denselben anhaltend mit Aether, welcher dabei eine nicht unbedeutende Menge organischer Substanz aufnimmt. Ich glaubte dieselbe für Aethylenmilchsäure halten zu dürfen. Es fand sich aber, dafs der Verdunstungsrückstand der Aetherlösung sehr reichlich Stickstoff enthält, dieses Lösungsmittel also auch wesentliche Mengen der Amidsäuren aufnimmt. Kocht man nun das in Aether nicht Gelöste anhaltend mit absolutem Alkohol aus, so wird es allmälig bröckelig und selbst pulverig. Löst man endlich diese pulverige Substanz in wenig Wasser und fügt Alkohol hinzu, so entsteht ein allerdings anfänglich syrupartiger Niederschlag, der aber nach längerer Einwirkung des Alkohols allmälig concentrisch-strahlig krystallinisch wird. Hat die Krystallisation einmal begonnen, so kann sie durch Reiben

mit einem Glasstabe wesentlich beschleunigt werden. In dem Falle, wenn man zur Auflösung zu viel Wasser angewendet hat, entsteht durch Alkohol gar kein Niederschlag. Tritt diefs ein, so kann man ihn noch durch Aether erzeugen, aber nicht unmittelbar krystallinisch machen. Den durch Aether entstandenen flüssigen Niederschlag mufs man dann von der überstehenden ätherischen Schicht trennen und mit absolutem Alkohol übergiefsen. Nach einiger Zeit oder zuweilen auch sofort wird dann die Krystallisation beginnen.

Die so erhaltene krystallinische Substanz ist die Aethylenlactamidsäure (Aethylenalanin), wie folgende Analyse beweist, zu welcher sie bei 100° fast ohne Gewichtsverlust getrocknet wurde.

I. 0,2067 Grm. lieferten 0,2256 Platin.

II. 0,2108 Grm. gaben 0,3129 Kohlensäure und 0,1506 Wasser.

Es ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	40,47	40,45	3 C
Wasserstoff	7,94	7,87	7 H
Stickstoff	15,53	15,73	1 N
Sauerstoff	36,06	35,95	2 O
	100,00	100,00.	

Das Aethylenalanin löst sich in Wasser sehr leicht und ist auch in verdünntem Alkohol löslich. Absoluter Alkohol löst es nur wenig. Namentlich ist es in kochendem absolutem Alkohol kaum etwas mehr löslich, als in kaltem. Denn beim Erkalten jener Lösung scheidet sich erst nach sehr langer Zeit und immer nur eine kaum sichtbare Menge des Aethylenalanins in kleinen Krystallen aus. Läfst man die wässerige Lösung des reinen Aethylenalanins freiwillig verdunsten, so krystallisirt es in farblosen durchsichtigen, wie es scheint schief rhombischen Prismen. In der Hitze schmilzt es unter Blasenwerfen und Bräunung. Es hinterläfst eine schwer verbrennliche voluminöse Kohle.

Beim Erhitzen bis 160° verändert es sich nicht; bei 170° aber bräunt es sich allmälig, tritt also in den Zustand beginnender Schmelzung, und sublimirt äufserst langsam in Form federartig auf gröfseren Nadeln parallel aufsitzender farbloser Nädelchen.

Das Aethylenalanin reagirt im reinsten Zustande wahrscheinlich neutral. Das mir zu Gebote stehende zeigte allerdings in concentrirter wässeriger Lösung noch äufserst schwach saure Reaction. Allein ich glaube, dafs Spuren anhaftender Dilactamidsäure diese Reaction bedingt haben; denn das Silbersalz dieser Säure ist nicht unlöslich, die Trennung derselben von dem Aethylenalanin ist also keine vollkommene. Damit würde auch der Umstand harmoniren, dafs die Analyse einen um 0,2 pC. zu geringen Gehalt an Stickstoff ergeben hat.

Der Geschmack des Aethylenalanins ist süfslich. Mit Säuren liefert es Verbindungen, die ich aber noch nicht näher habe untersuchen können. Es verbindet sich aber auch mit Basen.

Die Kupferverbindung, welche wie das Aethylidenalaninkupfer durch Kochen der wässerigen Lösung des Aethylenalanins mit Kupferoxydhydrat dargestellt werden kann, ist bedeutend leichter in Wasser löslich, als das Aethylidenalanin, und bildet grofse dunkelblaue prismatische Krystalle. Löst man es in Wasser und läfst die schön dunkelblaue Lösung freiwillig verdunsten, so bilden sich grofse, selbst bei Anwendung von nur etwa 0,25 Grm. der Verbindung bis 1/4 Zoll lange Krystalle, die dem rhombischen System angehören. Sie bilden rhombische Prismen mit gerader Endfläche und starker Abstumpfung der scharfen Seitenkante.

Von dem Aethylidenalaninkupfer unterscheiden sie sich noch besonders dadurch, dafs sie viel mehr Wasser enthalten und dasselbe weit leichter verlieren, als jenes. Bei 100°

schon nehmen sie um circa 29 pC. sehr schnell und leicht an Gewicht ab.

0,2386 Grm. verloren bei dieser Temperatur 0,0702, 0,2397 in einem anderen Falle 0,0684 an Gewicht, d. h. 29,4 und 28,5 pC.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten, bei 135° nicht mehr an Gewicht abnehmenden Krystalle ergab Folgendes :

0,1675 Grm. lieferten 0,0187 Kohlensäure, 0,0795 Wasser und 0,0548 Kupferoxyd.

Es ergiebt sich also folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	30,45	30,08	6 C
Wasserstoff	5,27	5,01	12 H
Kupfer	26,13	26,48	1 Cu
Stickstoff	—	11,70	2 N
Sauerstoff	—	26,73	4 O
		100,00.	

Die Verbindung enthält 5 Molecule Wasser. Ist die Zusammensetzung der wasserfreien Substanz, wie ihre Bildungsweise erwarten liefs und die Analyse ergeben hat, $C^6H^{12}CuN^2O^4$, so würde die wasserhaltige bei einem Gehalt von 5 Moleculen Wasser 27,3 pC. enthalten müssen. Der gefundene Ueberschufs kann einfach auf Rechnung des Umstandes gesetzt werden, dafs ich die Krystalle zur Wasserbestimmung nur abgetrocknet, und, ohne sie zu pulvern, sofort gewogen habe. Sie scheinen viel Mutterlauge einzuschliefsen, weil sie an der Luft sehr schnell verwittern, wobei sie allerdings nicht zerfallen, aber blafsblau und undurchsichtig werden.

Die Resultate der Elementaranalyse stimmen nicht ganz genau mit den aus der Formel berechneten Zahlen. Ich schreibe diefs dem Umstande zu, dafs die analysirten Krystalle aus einem noch nicht ganz reinen Aethylenalanin (das mir zu Gebote stehende reine war zu der Elementaranalyse

verbraucht worden) dargestellt, und wegen zu geringer Menge nicht umkrystallisirt worden waren.

Das geht aber mit aller Gewifsheit aus meinen Versuchen hervor, dafs diese Krystalle nicht das aus Strecker's Untersuchungen bekannte Alaninkupfer sein können, und dadurch ist wieder mit Bestimmtheit erwiesen, dafs das Alanin nicht identisch, sondern isomer ist mit dem Körper, welchem, wie obige Analyse zeigt, die Formel des Alanins zukommt und der mit Kupferoxyd gekocht jene grofsen schönen dunkelblauen Krystalle liefert.

Leider war durch die Versuche, das Aethylenalanin durch Verbindung mit Basen, namentlich mit Silberoxyd oder salpetersaurem Silberoxyd, im reinen Zustande abzuscheiden, das mir vorläufig zu Gebote stehende Material in dem Grade verbraucht worden, dafs ich mich bis jetzt auf die angeführten wenigen Versuche beschränken mufste.

Ich behalte mir aber vor, später noch Näheres über das Aethylenalanin mitzutheilen. Eben so habe ich die Hoffnung noch nicht aufgegeben, mit Hülfe einer Abänderung die der Diäthylenlactamidsäure entsprechende Aethylidenverbindung zu erzeugen.

Die Frage, weshalb nur die Aethylen- und die Diäthylenlactamidsäure in den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf β Jodpropionsäure hat aufgefunden werden können, kann ich noch nicht beantworten. Ich glaube indessen nicht, dafs ich sie bis jetzt nur nicht habe abscheiden können. Der Umstand, dafs die Triglycolamidsäure eine schwer lösliche Säure ist, hatte mich verführt zu glauben, dafs auch die Aethylentrilactamidsäure schwer löslich sein müsse, und erst im Laufe der Untersuchung, aus der sich ergab, dafs, während die Diglycolamidsäure bedeutend schwerer löslich ist als das Glycocoll, die Aethylendilactamidsäure sehr viel leichter löslich ist als das Aethylenalanin, kam ich zu der Meinung,

dafs vielleicht die Aethylentrilactamidsäure und selbst ihre Verbindungen so leicht löslich sein, so wenig characteristische Eigenschaften haben möchten, dafs ihre Reindarstellung besonders erschwert ist.

Auch die weitere Frage, weshalb sich die Aethylidenchlorpropionsäure gegen kochende Ammoniakflüssigkeit so ganz anders verhält, als die entsprechende Aethylenverbindung, weshalb in jenem Falle die Ammoniakflüssigkeit hauptsächlich wie Ammoniumhydroxyd, in diesem hauptsächlich wie Ammoniak wirkt, kann bis jetzt noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Ich vermuthe jedoch, dafs noch mehr Beispiele des abweichenden Verhaltens der beiden Isomeren sich werden finden lassen. So glaube ich, dafs die Aethylidenchlorpropionsäure beim Kochen mit Kalkmilch eine wahre, der Diglycolsäure gleich constituirte Dimilchsäure [die Dilactylsäure von Wurtz und Friedel *) ist eigentlich milchsaurer Lactyläther] nicht liefern wird, wohl aber die Aethylenchlor- oder -jodpropionsäure.

Ich habe die Absicht, durch sorgfältige Versuche diese Vermuthung zu prüfen, in der Hoffnung, dadurch dazu beizutragen, die Erklärung jener Verschiedenheit in dem Verhalten der isomeren Haloïdpropionsäuren anzubahnen.

Halle, den 26. Juni 1870.

---

50) Ueber diglycolamidsalpetersaures Silber;

von *W. Heintz.*

In einem früheren Aufsatz **) habe ich nachgewiesen, dafs sich die Diglycolamidsäure und die Salpetersäure zu

*) Ann. chim. phys. [3] LXIII, 101.

**) Diese Annalen CXXXVI, 213.

gleichen Molecülen zu einer sehr leicht löslichen krystallisirbaren Verbindung vereinigen können. Ich habe diese Verbindung salpetersaure Diglycolamidsäure genannt.

Aus dem vorhergehenden Aufsatz geht hervor, dafs die mit der Diglycolamidsäure homologe, von der Milchsäure abgeleitete Aethylendilactamidsäure ebenfalls eine Verbindung mit Salpetersäure bildet, welche jedoch nicht krystallisirt erhalten wird.

Aufserdem aber lehrt derselbe, dafs ein krystallisirbares Silbersalz existirt, welches als salpetersaure Dilactamidsäure betrachtet werden kann, in der zwei Atome Wasserstoff durch Silber ersetzt sind.

Es schien mir nicht uninteressant, zu versuchen, ob die Diglycolamidsäure eine ähnliche Verbindung zu bilden im Stande ist.

Vermischt man concentrirte heifse Lösungen von einem Molecul Diglycolamidsäure und von zwei Moleculen salpetersaurem Silberoxyd, so bilden sich beim langsamen Erkalten der Mischung grofse farblose Krystalle. Versetzt man die davon getrennte Mutterlauge mit heifsem Alkohol, so entstehen beim Erkalten noch mehr dieser Krystalle, nur aber von wesentlich geringeren Dimensionen.

Die Elementaranalyse dieser Krystalle gab folgende Resultate :

I. 0,5522 Grm. verloren bei 100 bis 110° ziemlich langsam 0,0236 Wasser.

II. 0,2396 Grm. der trocknen Substanz hinterliefsen geglüht 0,1262 Silber.

III. 0,2890 Grm. gaben 0,1232 Kohlensäure, 0,0422 Wasser und 0,1517 Silber.

Daraus folgt :

	gefunden		berechnet	
	II.	III.		
Kohlenstoff	—	11,63	11,71	4 C
Wasserstoff	—	1,62	1,46	6 H
Silber	52,67	52,49	52,68	2 Ag
Stickstoff	—	—	6,83	2 N
Sauerstoff	—	—	27,32	7 O
			100,00.	

Es ergiebt sich hieraus, dafs das diglycolamidsalpetersaure Silber dem dilactamidsalpetersauren Silber durchaus analog zusammengesetzt ist. Es bindet jedoch nur 1 Molecul Wasser (gefunden 4,27 pC., berechnet 4,21 pC.), während 2 Molecule von diesem 3 Molecule Wasser aufnahmen.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind folgende :

Die Krystalle des diglycolamidsalpetersauren Silbers sind farblos, nehmen jedoch, wie so häufig die Silbersalze, einen etwas grauen Ton an. Sie bilden gestreckte rhombische Tafeln, die zuweilen bei ihrer Darstellung auch bei Anwendung von nur einem Gramme Diglycolamidsäure Zolllänge annehmen können. Sie gehören wohl einem schief rhombischen Systeme an. Beim Erhitzen färben sie sich gelb und braun, werden dann unter Blasenwerfen halb flüssig und zersetzen sich ohne eigentliche Verpuffung, beim Glühen an der Luft metallisches Silber zurücklassend. In Alkohol sind sie nicht löslich. In Wasser lösen sie sich ebenfalls nicht. Hierbei bildet sich ein Niederschlag von diglycolamidsaurem Silber, während Salpetersäure frei wird, welche einen Theil des diglycolamidsalpetersauren Silbers gelöst erhält. Wird daher die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig eingedunstet, so krystallisirt von Neuem etwas diglycolamidsalpetersaures Silber.

Diese Verbindung, welche sich hiernach dem dilactamidsalpetersauren Silber durchaus analog verhält, wird also durch Wasser zersetzt. Die Salpetersäure wird abgespaltet, diglycolamidsaures Silber scheidet sich aus. Ich glaube daraus schliefsen zu dürfen, dafs sie eben nur als eine Verbindung der Salpetersäure mit neutralem diglycolamidsaurem Silber zu betrachten ist, welches ja eben so gut, wie die Diglycolamidsäure selbst, ein Ammoniak ist, also sich mit Säurehydraten verbinden kann. Sie sollte daher eigentlich richtiger salpetersaures diglycolamidsaures Silber genannt

werden. Von einer aus Diglycolamidsäure und Salpetersäure gepaarten Säure, wie man wohl das salpetersaure Glycocoll für eine gepaarte Säure gehalten hat, kann nicht die Rede sein. Die folgenden Versuche werden diese Ansicht, wenn es noch nöthig sein sollte, bekräftigen.

Wird diglycolamidsalpetersaures Silber in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff das Silber in Schwefelsilber verwandelt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet, so erhält man salpetersaure Diglycolamidsäure.

Kocht man die Lösung derselben mit Bleioxyd und filtrirt, so scheidet sich im Filtrat ein weifses Salz in feinen seideglänzenden Nadeln aus, welches mit Wasser gewaschen und umkrystallisirt frei ist von Salpetersäure und sich als *diglycolamidsaures* Blei erweist.

Da diese Verbindung bisher noch nicht untersucht ist, so hat Herr Apotheker Münch zwei Analysen derselben ausgeführt, welche zu folgenden Zahlen geführt haben :

I. 0,2374 Grm. der bei 100 bis 120° gar nicht an Gewicht verlierenden Substanz lieferten 0,1210 Kohlensäure, 0,0415 Wasser, 0,0653 Bleioxyd und 0,0842 Blei.

II. 0,2548 Grm. gaben 0,1347 Kohlensäure 0,0408 Wasser, 0,1305 Bleioxyd und 0,0853 Blei.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden			berechnet	
	I.	II.	Mittel		
Kohlenstoff	13,90	14,42	14,16	14,20	4 C
Wasserstoff	1,94	1,77	1,85	1,48	5 H
Blei	60,99	61,38	61,19	61,24	1 Pb
Stickstoff	—	—	—	4,14	1 N
Sauerstoff	—	—	—	18,94	4 O
				100,00	

Beim Verdunsten der von den Krystallen getrennten Flüssigkeit und nachherigem Erkalten scheidet sich eine syrupartige Masse aus, die sich in der Wärme wieder löst, und welche ich der Untersuchung nicht weiter unterzogen

habe. Ein krystallisirtes diglycolamidsalpetersaures Blei zu erhalten, ist mir in keiner Weise gelungen, weder, was allerdings auch nicht zu erwarten war, durch genaue Zersetzung des Silbersalzes mit Chlorblei, noch durch Lösen von diglycolamidsaurem Blei in einer geringen Menge kochenden Wassers unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure (in diesem Falle krystallisirte beim Erkalten salpetersaures Blei), noch endlich durch Vermischen concentrirter Lösungen von einem Molecul Diglycolamidsäure mit einem Molecul salpetersauren Blei's. In diesem Falle scheidet sich beim Erkalten Nichts aus; beim Verdunsten bilden sich erst dann, wenn die Flüssigkeit nahezu syrupartig wird, kleine reguläre Octaëder, welche nichts anderes als salpetersaures Blei sind. Eine weitere Untersuchung des diese Krystalle durchtränkenden Syrups habe ich nicht für wesentlich ersprießlich erachtet.

Durch Sättigung der kochenden Lösung der salpetersauren Diglycolamidsäure mit Kupferoxydhydrat erhält man eine tiefblaue Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten im Wasserbade kleine dunkelblaue Krystalle absetzen, die schliesslich in einer dunkelblauen, syrupartigen Flüssigkeit eingebettet sind. Wird etwas kaltes Wasser hinzugefügt, so trübt sich die Masse sofort und es entsteht eine breiige Mischung eines blauen Pulvers mit einer blauen Flüssigkeit. Der ausgewaschene Niederschlag ist vollkommen frei von Salpetersäure und besteht aus reinem diglycolamidsaurem Kupfer. Aus der davon getrennten Flüssigkeit durch vorsichtiges Verdunsten Krystalle von diglycolamidsalpetersaurem Kupfer zu erhalten, ist mir nicht gelungen.

Ganz in gleicher Weise verhält sich eine Lösung, welche durch Filtriren einer Mischung äquivalenter Mengen von diglycolamidsalpetersaurem Silber und Kupferchlorid in wässeriger Lösung erhalten wird.

Bringt man diglycolamidsaures Kupfer in kochendes Wasser und fügt tropfenweise Salpetersäure hinzu, so entsteht eine blaue Lösung, welche einen dicken blauen Syrup hinterläfst, der Krystalle nicht absetzt. Genau eben so verhält sich eine Lösung gleicher Molecule Diglycolamidsäure und Kupfernitrat. Wird diese Mischung nach möglichster Concentration mit heifsem Alkohol bis zur beginnenden Trübung gemischt, so entsteht zwar beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag. Allein dieser besteht aus diglycolamidsaurem Kupfer, er enthält keine Salpetersäure.

Eben so ist es mir nicht gelungen, ein diglycolamidsalpetersaures Barytsalz darzustellen. Eine mit Barytwasser übersättigte Lösung von salpetersaurer Diglycolamidsäure, welche durch Kohlensäure von dem Barytüberschufs befreit ist, hinterläfst beim Verdunsten einen dicken Syrup, in welchem einige octaëdrische Krystalle von salpetersaurer Baryterde eingebettet sind.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs wenn auch Verbindungen von Salpetersäure mit diglycolamidsauren Salzen existiren, sie doch so zersetzbar sind, dafs sie, abgesehen von der Silberverbindung, sich nicht wohl rein darstellen lassen.

Es wird dadurch die Ansicht bestätigt, dafs die salpetersaure Diglycolamidsäure nicht als eine eigene Säure aufgefafst werden darf, das diglycolamidsalpetersaure Silber vielmehr als das salpetersaure Salz des diglycolamidsauren Silbers betrachtet werden mufs.

Halle, den 6. Juli 1870.

51) Ueber ein phosphorsaures Kupferoxyd-Natron;

von *Johannes Weineck*, stud. phil.

In Poggendorff's Annalen LXVIII, 383 ff. ist ein Aufsatz von Rammelsberg veröffentlicht über die Zusammensetzung einiger phosphorsaurer Salze. Rammelsberg schliefst aus seinen Versuchen, dafs bei Fällung von Manganoxydul- und Nickelsalzen mit phosphorsaurem Natron stets dreibasische neutrale Salze entstehen. Bei Darstellung des Kupfersalzes in gleicher Weise hat derselbe jedoch, je nachdem er schwefelsaures Kupferoxyd oder phosphorsaures Natron anwandte, wesentlich verschiedene Resultate erzielt.

Setzte er nämlich zu einer grofsen Menge Kupfervitriollösung nur wenig phosphorsaures Natron tropfenweise hinzu, so erhielt er ein dreibasisch-phosphorsaures Kupferoxyd ($[CuO]^3PO^5 + 3HO$). Durch weiteren Zusatz von phosphorsaurem Natron zu dem Filtrat, doch so, dafs immer noch überschüssiges Kupfer vorhanden war, fiel ein Salz aus, dem er die Formel gab:

$$2\{(CuO)^3PO^5\} + (CuO)^2PO^5 + 7HO.$$

Zu einem höchst überraschenden Resultate kam er jedoch, als er in eine heifse Auflösung von phosphorsaurem Natron (2 Aeq.) schwefelsaures Kupferoxyd (3 Aeq.) eintröpfelte; der Niederschlag soll nach Rammelsberg's Meinung eine noch weniger als zweibasische Verbindung sein:

$$2\{(CuO)^2PO^5\} + CuO \cdot PO^5 + 8HO,$$

ungeachtet, wie Rammelsberg selbst anführt, das Filtrat stark saure Reaction besitzt.

Rammelsberg hat sich damit begnügt, das Resultat seiner Untersuchung als auffallend zu bezeichnen, ohne der naheliegenden Vermuthung Raum zu geben, es möchte das von ihm dargestellte Salz Natron enthalten.

Rammelsberg hat nämlich nur den Kupferoxyd- und Wassergehalt der Verbindung direct, die Phosphorsäure aber durch den Verlust bestimmt. Enthielt dieselbe Natron, so war, was Rammelsberg für Phosphorsäure gehalten hat, Phosphorsäure und Natron. Dann war aber auch die Verbindung kein so saures Salz, wie Rammelsberg meint, und die saure Reaction der von der Verbindung abfiltrirten Flüssigkeit ist erklärt.

Zur Prüfung des Sachverhalts habe ich das Salz genau so wie Rammelsberg dargestellt und analysirt.

Es wurden 50 Grm. phosphorsauren Natrons in heifsem Wasser gelöst und tropfenweise eine Lösung von 26 Grm. schwefelsauren Kupferoxyds unter stetem Umrühren der Lösung hinzugefügt. Der Niederschlag wurde so lange ausgewaschen, bis weder Chlorbaryum noch Magnesiamixtur in dem Filtrat einen Niederschlag gab, und auch beim Verdampfen eines Tropfens auf dem Platinblech kein Rückstand blieb. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit hatte die von Rammelsberg angegebenen Eigenschaften, d. h. „sie war farblos, reagirte stark sauer, enthielt Phosphorsäure"; nur entstand wenigstens in dem Falle ein Niederschlag, wenn zu einem Ueberschufs derselben wenig schwefelsaures Kupferoxyd gesetzt wurde, während Rammelsberg fand, dafs sie „Kupfersalze nicht fällte." Die qualitative Untersuchung des auf die angegebene Art dargestellten Salzes bewies, meinen Erwartungen gemäfs, das Vorhandensein von Natron. Zur quantitativen Bestimmung verfuhr ich in folgender Weise:

Das Kupfer wurde aus der salpetersauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Halbschwefelkupfer bestimmt; zur Bestimmung des Natrons wurde die vom Schwefelkupfer befreite Lösung mit Salpetersäure und metallischem Quecksilber auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft.

Aus dem wässerigen Auszug des Rückstandes entfernte ich durch Schwefelwasserstoff das mit in Lösung gegangene salpetersaure Quecksilberoxydul und bestimmte nun das Natron als schwefelsaures Natron. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde der bei dieser Operation in Wasser nicht gelöste Theil des Trockenrückstandes mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur gefällt.

In einem Falle habe ich die Phosphorsäure unmittelbar aus der Lösung in Salzsäure durch Magnesiamixtur niedergeschlagen.

Zur Analyse wurde die bei 100 bis 110° C. getrocknete Substanz verwendet :

I. 0,9898 Grm. gaben in der Glühhitze 0,0682 Wasser ab.

II. 0,9214 Grm. verloren geglüht 0,0604 an Gewicht und lieferten 0,4247 Halb-Schwefelkupfer.

III. 0,9285 Grm. gaben 0,4336 Halb-Schwefelkupfer.

IV. 0,9998 Grm. gaben 0,4654 Halb-Schwefelkupfer.

V. 1,0349 Grm. gaben 0,2125 schwefelsaures Natron und 0,6197 phosphorsaure Magnesia.

VI. 0,6993 Grm. lieferten 0,4177 phosphorsaure Magnesia.

VII. 1,1120 Grm. lieferten 0,2222 schwefelsaures Natron.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
Phosphorsäure	—	—	—	—	38,36	38,28	—	38,32
Kupferoxyd	—	46,09	46,70	46,55	—	—	—	46,45
Natron	—	—	—	—	8,97	—	8,72	8,84
Wasser	6,94	6,56	—	—	—	—	—	6,75
								100,36

Die Phosphorsäure ist in der Verbindung nicht vollkommen gesättigt. Diese enthält 4 Aequivalente Phosphorsäure, annähernd 9 Aequivalente Kupferoxyd und 2 Aequivalente Natron, also im Ganzen 11 Aequivalente Basis, während das phosphorsaure Natron auf dieselbe Menge der Säure nur

8 Aequivalente Basis enthält. Unter diesen Umständen ist es erklärlich, dafs die bei der Darstellung dieses Körpers von demselben abfiltrirte Flüssigkeit sauer reagirt.

Eine Formel für diesen Körper aufzustellen halte ich mich nicht für berechtigt. Ich glaube ihn für ein Gemisch zweier oder mehrerer Verbindungen erklären zu dürfen. Für diese Ansicht spricht auch schon die nicht ganz geringe Differenz der Wasser- und Kupfermengen, welche Rammelsberg und ich darin gefunden haben. Der Umstand, dafs in dem untersuchten Kupfersalze eine so bedeutende Menge Natron gefunden worden ist, führt naturgemäfs zu der Vermuthung, auch die anderen Kupferverbindungen, welche Rammelsberg analysirt hat, möchten, wenn auch weniger, Natron enthalten. Auch das liegt im Bereich der Möglichkeit, dafs phosphorsaure Salze auch anderer Metalloxyde, welche durch Fällung mittelst phosphorsauren Natrons erzeugt sind, Natron enthalten möchten. Und so dürften alle Analysen solcher Verbindungen, wenn bei denselben nicht besonders auf die Möglichkeit der Gegenwart des Natrons Rücksicht genommen und namentlich wenn, wie bei sämmtlichen von Rammelsberg a. a. O. publicirten der Fall, die Phosphorsäure nur durch den Verlust bestimmt ist, mit Vorsicht aufzunehmen sein.

Halle, den 19. Juli 1870.

Ueber den Vierfach-Bromkohlenstoff;

von *Th. Bolas* und *Ch. E. Groves* *).

Einige von den Verbindungen des Broms mit Kohlenstoff sind bereits untersucht worden, aber der Vierfach-Bromkoh-

*) Aus d. Journ. of the Chem. Soc., new series, VIII, 161 mitgetheilt.

lenstoff ist bis jetzt unbekannt geblieben. Der Zweifach-Bromkohlenstoff C_2Br_4 wurde vor längerer Zeit bereits von Löwig *) bei der Untersuchung der Einwirkung des Broms auf Alkohol und Aether erhalten; Völckel **) jedoch gelang es nicht, ihn auf diese Art darzustellen. Lennox ***) nahm 1862 diesen Gegenstand wieder auf und untersuchte das vierfach-gebromte Aethylen C_2Br_4, welches er durch abwechselnde Einwirkung von Brom und Kalihydrat auf Aethylen erhielt. Der Dreifach-Bromkohlenstoff wird von Reboul †) als aus Aethylenbromid durch Substitution erhalten erwähnt.

Vierfach-Bromkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff. — Wir können ganz die von Kolbe gemachte Beobachtung bestätigen, dafs Brom auf Schwefelkohlenstoff bei längerem Erhitzen mit demselben auch auf eine hohe Temperatur (150 bis 180° C.) nicht einwirkt, und dafs jene Bromverbindung selbst bei dem Durchleiten der gemischten Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr nicht gebildet zu werden scheint.

Die Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Bromkohlenstoff kann indessen doch nach zwei verschiedenen Verfahren bewirkt werden: indem man den ersteren der Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Bromjod oder von Dreifach-Bromantimon unterwirft. Es mag hier bemerkt werden, dafs das bei allen unseren Versuchen angewendete Brom frei von Chlor war.

Darstellung. — *a)* 2 Theile Schwefelkohlenstoff, 14 Theile Brom und 3 Theile Jod wurden zusammen in einem zugeschmolzenen Rohre etwa 48 Stunden lang auf 150° C. erhitzt;

---

*) Diese Annalen III, 292.

**) Daselbst XLI, 119.

***) Daselbst CXXII, 126.

†) Daselbst CXXIV, 271.

der Inhalt des Rohres wurde dann in einem Kolben gewaschen, ein Ueberschufs von Aetznatronlösung zugesetzt und das Gemische destillirt, bis kein Vierfach-Bromkohlenstoff mehr mit dem Wasser überging. Nach dem Sammeln dieser Verbindung wurde dieselbe so weit als möglich von anhängendem Wasser befreit, in einer kleinen Menge heifsen Weingeists gelöst, filtrirt und erkalten gelassen, wo sie in breiten glänzenden Tafeln auskrystallisirte. Es war nöthig, Erhitzen bis zum Kochen der alkoholischen Lösung zu vermeiden, da sonst ein beträchtlicher Verlust statt hatte.

Da die Anwesenheit einer kleinen Menge unveränderten Schwefelkohlenstoffs verursacht, dafs das Destillat nach der Abscheidung vom Wasser flüssig bleibt, so hat man es unter diesen Umständen der Luft auszusetzen, damit der Schwefelkohlenstoff verdampfe, wo der Vierfach-Bromkohlenstoff in fester Form zurückbleibt.

b) An der Stelle des Bromjods bei diesem Verfahren läfst sich Dreifach-Bromantimon anwenden, in dem Verhältnifs von 4 Theilen desselben auf 7 Theile Brom und 1 Theil Schwefelkohlenstoff. Nach vollendeter Einwirkung wurde der Inhalt des Rohres in derselben Weise, wie bei Anwendung von Bromjod, behandelt.

Die hier beschriebenen Einwirkungen gehen schon, doch nur langsam, bei 100° C. vor sich.

Vierfach-Bromkohlenstoff aus Brompikrin. — Wir finden, dafs die Einwirkung solcher Agentien, welche Brom einführen, auf Brompikrin eben so wie die auf Schwefelkohlenstoff Vierfach-Bromkohlenstoff entstehen läfst; aber da das Brompikrin selbst bei Einwirkung der Hitze unter Freiwerden von Brom und Entwickelung salpetriger Dämpfe zersetzt wird, so ist es rathsamer, die Operation in einem mit einer Digestionsröhre versehenen Kolben auszuführen, als die Substanzen in einem zugeschmolzenen Rohre zu erhitzen.

c) Bei Anwendung von Dreifach-Bromantimon wurden die folgenden Proportionen genommen: 12 Theile Dreifach-Bromantimon, 10 Theile Brompikrin und 8 Theile Brom; die Einwirkung war meistentheils in etwa 36 Stunden vollendet; aber dieses liefs sich leicht in der Art feststellen, dafs ein kleiner Theil des Inhaltes des Kolbens neutralisirt wurde, wo die Anwesenheit von etwa noch unverändertem Brompikrin sich durch den characteristischen Geruch desselben bemerkbar machte. Wenn auf diese Weise festgestellt war, dafs die Reaction beendet war, wurde der Inhalt des Kolbens neutralisirt und in einer ähnlichen Art behandelt, wie diefs bereits für die Darstellung des Vierfach-Bromkohlenstoffs aus Schwefelkohlenstoff beschrieben ist. Die nach diesem Verfahren erhaltene Menge ist jedoch im Verhältnifs zu der der angewendeten Menge Substanz nur klein. Diefs liefs sich erwarten, wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich das Brompikrin in der Hitze zersetzt. Die Menge des Vierfach-Bromkohlenstoffs betrug gewöhnlich weniger als 40 pC. von dem angewendeten Brompikrin.

d) Bromjod läfst sich an der Stelle des Dreifach-Bromantimons bei dem so eben beschriebenen Verfahren anwenden, aber es wirkt viel weniger rasch ein.

Vierfach-Bromkohlenstoff aus Bromoform. — Wie aus Schwefelkohlenstoff und Brompikrin läfst sich auch aus Bromoform Vierfach-Bromkohlenstoff durch die Einwirkung der vorher besprochenen Reagentien, nämlich Bromjod und Dreifach-Bromantimon, erhalten.

e) Um die Ersetzung des im Bromoform noch enthaltenen Wasserstoffatoms durch Brom mittelst Bromjod zu bewirken, wurden die folgenden Verhältnisse angewendet: 2 Theile Bromoform, 3 Theile Brom und 1 Theil Jod wurden zusammen in einem zugeschmolzenen Rohre etwa 24 Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzt; das Rohr wurde zwischendurch

mehrmals geöffnet, um die bei der Einwirkung gebildete Bromwasserstoffsäure austreten zu lassen. Wenn bei dem Oeffnen der Röhre kein Gas mehr austrat, wurde der Inhalt neutralisirt und destillirt.

f) Bei der Anwendung von Dreifach-Bromantimon wurde die Operation wie bei dem Versuche mit Bromjod geleitet; genommen wurden 3 Theile Dreifach-Bromantimon auf 2 Theile Bromoform und 2 Theile Brom.

Analyse des Vierfach-Bromkohlenstoffs. — Die Substanz für die Analysen II und III war aus Schwefelkohlenstoff, die für die Analysen I, IV und V aus Brompikrin, die für die Analyse VI aus Bromoform erhalten.

I. 0,338 Grm. gaben 0,763 AgBr.
II. 0,3620 Grm. gaben 0,1148 CO_2.
III. 0,568 Grm. gaben 1,286 AgBr.
IV. 0,5465 Grm. gaben 1,240 AgBr.
V. 0,6487 Grm. gaben 0,0860 CO_2.
VI. 0,519 Grm. gaben 1,173 AgBr.

	berechnet		gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	12	3,61	—	3,53	—	—	3,62	—
Br	320	96,39	96,06	—	96,36	96,54	—	96,16
	332	100,00						

Der Vierfach-Bromkohlenstoff ist eine weifse Substanz, welche in glänzenden Tafeln krystallisirt und bei 91° C. schmilzt; der aus Brompikrin dargestellte zeigte indessen einen etwas höheren Schmelzpunkt (etwa 93° C.), was vermuthlich auf der Gegenwart einer kleinen Menge der Bromverbindung C_2Br_6 beruht, die sich bei der Zersetzung des Brompikrins gebildet hat. Er besitzt einen ätherartigen, etwas dem des Vierfach-Chlorkohlenstoffs ähnlichen Geruch und einen süfslichen Geschmack.

Er ist fast unlöslich in Wasser, welchem er jedoch seinen Geruch und Geschmack mittheilt. Er ist sehr löslich in

Aether, Schwefelkohlenstoff, Vierfach-Chlorkohlenstoff, Chloroform, Bromoform, Benzol und amerikanischem Erdöl. Er ist auch leicht löslich in heifsem Alkohol, aus welcher Lösung er sich bei dem Erkalten derselben krystallinisch ausscheidet. Bei dem Erhitzen der alkoholischen Lösung tritt Zersetzung ein, Aldehyd bildet sich und die Flüssigkeit enthält Bromwasserstoffsäure. Wir versuchten, diese Reaction zur Ermittelung des Bromgehaltes des Vierfach-Bromkohlenstoffs zu benutzen, aber diefs gelang nicht, da die Zersetzung selbst nach längerem Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. noch nicht vollständig ist. Die alkoholische Lösung brennt mit einer blafsgrünen Flamme. Wenn auch der Vierfach-Bromkohlenstoff durch kalten Alkohol nur langsam Einwirkung erleidet, so wird er doch durch alkoholische Kali- oder Natronlösung rasch zersetzt :

$$CBr_4 + 3\,NaC_2H_5O + 3\,NaHO = 4\,NaBr + Na_2CO_3 + 3\,C_2H_6O.$$

Wässerige Kali- oder Natronlösung wirkt auf ihn bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein und zersetzt ihn bei 100° nur sehr langsam; aber bei 150° und höherer Temperatur geht die Einwirkung viel rascher vor sich :

$$CBr_4 + 6\,KHO = 4\,KBr + K_2CO_3 + 3\,H_2O.$$

Er wird durch Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen, aber bei dem Erwärmen tritt eine geringe Zersetzung ein, unter Entwickelung eines an den des Phosgens erinnernden Geruches. Bei sorgfältig geleiteter Operation kann er unverändert sublimirt werden, aber wenn sein Dampf durch ein rothglühendes Rohr geleitet wird, so spaltet sich ein grofser Theil in die ihn zusammensetzenden Elemente, wobei die Kohle in dem Rohr abgelagert wird und das Brom überdestillirt; eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz wurde jedoch auch erhalten, deren Reactionen und hoher Schmelzpunkt zu den von Reboul über den Dreifach-Bromkohlenstoff C_2Br_6 gemachten Angaben stimmen.

Einwirkung reducirender Agentien auf den Vierfach-Bromkohlenstoff. — Eine gesättigte Lösung von Vierfach-Bromkohlenstoff in kaltem Alkohol wurde mit einem gleichen Volume Wasser gemischt, wodurch eine beträchtliche Menge der gelösten Substanz in fein zertheiltem Zustand ausgeschieden wurde; auf Zusatz von Natriumamalgam verschwand der feste Theil allmälig und dafür kam ein öliger Körper zum Vorschein. Dieser wurde abgeschieden, getrocknet und mit folgendem Resultate der Analyse unterworfen :

0,1016 Grm. Substanz gaben 0,2208 $AgBr_2$, was 92,48 pC. Brom entspricht; für Bromoform berechnen sich 94,86, für Methylenbromid CH_2Br_2 91,95 pC. Brom.

Hiernach wird der Vierfach-Bromkohlenstoff durch die reducirende Einwirkung des Natriumamalgams erst zu Bromoform und dann ein Theil des letzteren zu Methylenbromid umgewandelt. Zur Bestätigung hiervon wurde ein Theil der öligen Substanz durch Behandlung mit Bromjod wieder zu Vierfach-Bromkohlenstoff umgewandelt.

Wir haben noch nicht die Einwirkung der Ammoniake auf die von uns neu dargestellte Verbindung untersucht, und auch noch nicht die der Silbersalze (des oxalsauren Silbers, des Cyansilbers u. s. w.); die Untersuchung nach jeder dieser beiden Richtungen verspricht interessante Resultate.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Zwölfte Abhandlung.

Ueber die isomeren Toluidine;

von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg.*

Das *Toluidin* wurde bekanntlich zuerst von Hofmann u. Muspratt *) durch Reduction des Nitrotoluols (aus Tolu-

*) Diese Annalen LIV, 1.

balsam) mit Schwefelammonium dargestellt. Seitdem sind die Angaben dieser Chemiker mehrseitig bestätigt und ergänzt worden *). Es mufs jedoch bereits hier hervorgehoben werden, dafs die Gewinnung des reinen *festen* Toluidins, wie Hofmann und Muspratt diesen Körper beschreiben, nur auf Umwegen gelang. Noad **), der ein durch Zerlegen der Toluylsäure mit Baryt erhaltenes Toluol benützte, bekam nur *flüssiges* Toluidin. Erst durch Umkrystallisiren des daraus dargestellten oxalsauren Salzes erhielt er ein Präparat, das mit Kali versetzt *festes* Toluidin lieferte. Diese Angaben sind mehrfach bestätigt worden, so namentlich in letzter Zeit von Fittig und Tollens ***) an Toluidin aus synthetischem Toluol bereitet. Das bereits von Hofmann und Muspratt angewendete Reinigungsverfahren mit Oxalsäure ist seitdem stets befolgt worden. Als daher Gräfinghoff †) 1865 angab, dafs es ihm nicht gelungen sei, ein *festes* Toluidin zu erhalten, und er daher das flüssige für eine isomere Modification halte, fand seine Ansicht keinen Beifall und blieb einstweilen unbeachtet, bis durch Coupier die Frage ein erhöhtes Interesse erhielt.

Die Entdeckung der Anilinfarben hatte eine neue Industrie geschaffen. Noch war es der Wissenschaft nicht gelungen, die theoretische Grundlage der Farbenbildung festzustellen, als bereits die Technik in eifrigster Weise bemüht war, den Procefs, auf empirische Forschungen gegründet, zu vervollkommnen. Durch passende Mischung verschiedener Anilinöle war man bald dahin gekommen, die Ausbeute an Farbstoff zu verdoppeln. Da erschien (1864) Hofmann's

*) Morley und Abel, diese Annalen XCIII, 311 (1854). Sell (1863), diese Annalen CXXVI, 153.

**) Diese Annalen LXIII, 306.

***) Daselbst CXXXI, 308 (1864).

†) Zeitschrift für Chemie 1865, 599.

classische Abhandlung *) und das Problem der Fuchsinbildung schien endgültig gelöst zu sein. Es mufste daher gerechtes Aufsehen erregen, als bald darauf Coupier **) ein Product in den Handel brachte, welches die höchste Fuchsinausbeute lieferte, dabei aber aus *reinem* Toluol bereitet und *vollkommen anilinfrei* war. Rosenstiehl ***), der Coupier's Präparate einer genauen Analyse unterwarf, bestätigte zunächst Hofmann's Angaben, dafs reines Anilin und reines *festes* Toluidin, jedes für sich, keinen Farbstoff liefere, dafs aber das Gemenge von 2 Moleculen Toluidin und 1 Molecul Anilin Fuchsin liefere. Jedes andere Verhältnifs zwischen Anilin und Toluidin giebt eine geringere Ausbeute an Farbe. Zugleich fand aber Rosenstiehl auch, dafs Coupier's flüssiges (d. h. rohes) Toluidin, ganz wie Letzterer angiebt, nicht nur für sich einen rothen Farbstoff liefert, sondern dafs auch die Ausbeute an Farbstoff viel bedeutender ist, als bei irgend einem käuflichen Anilinöl. Coupier nannte seine blofs aus Toluidin erhaltene Farbe *Toluolroth*, und gab weiter an, dafs ein daraus durch Erhitzen mit Anilin erhaltenes Blau weit lebhafter und reiner sei, als das gewöhnliche Anilinblau. Offenbar war Coupier's Toluidin kein homogener Körper, und Rosenstiehl unternahm es, dasselbe einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Zunächst galt es, sich von der völligen Abwesenheit des Anilins in Coupier's Toluidin zu überzeugen, und Rosenstiehl †) gab ein Verfahren an, Anilin bei Gegenwart von Toluidin sicher nachzuweisen. Nach M. Reimann ††) soll

*) Diese Annalen CXXXII, 289.

**) Bull. soc. chim. VI, 501.

***) Dingler's polyt. Journal CLXXXI, 389.

†) Zeitschrift für Chemie 1868, 313.

††) Dingler's polyt. Journal CLXXXV, 49.

oxalsaures Anilin in Aether löslich, oxalsaures Toluidin aber darin unlöslich sein. Als Rosenstiehl *) in dieser Weise Coupier's Toluidin behandelte, ging in den Aether ein Salz über, das kein Anilin enthielt, wohl aber das Salz einer neuen, mit dem Toluidin isomeren Base, die Rosenstiehl *Pseudo-Toluidin* nannte. Der in Aether unlösliche Theil enthielt das in Aether sehr schwerlösliche oxalsaure Anilin und das oxalsaure Salz des gewöhnlichen *festen* Toluidins, das sich als in Aether absolut unlöslich erwies. Die verschiedene Löslichkeit der salzsauren Salze dieser beiden Basen erlaubte eine Trennung derselben.

Somit hatte sich Gräfinghoff's Behauptung bestätigt und die Existenz einer isomeren Modification des Toluidins war definitiv festgestellt.

Anknüpfend an die Untersuchung **) über Umwandlung der Benzoësäure in Anthranil- und Salicylsäure, haben Hübner und Wallach ***) in gleicher Weise Bromtoluol nitrirt und das Nitroderivat nacheinander mit Zinn und Salzsäure sowie mit Natriumamalgam reducirt. Sie erhielten hierdurch ein *flüssiges* Toluidin, das ihnen identisch zu sein schien mit dem Pseudo-Toluidin Rosenstiehl's. Die Beobachtungen von Hübner und Wallach wurden bald darauf von Körner †) bestätigt. Aus vergleichenden Versuchen schliefst Rosenstiehl ††), dafs das Toluidin von Hübner und Wallach sowie von Körner identisch ist mit dem seinigen. Nach Körner †††) soll endlich dieses flüssige Toluidin der *Ortho*-Reihe angehören.

---

*) Bull. soc. chim. X, 192; auch Zeitschrift für Chemie 1868, 557 und 666.

**) Diese Annalen CXLIX, 129.

***) Zeitschrift für Chemie 1869, 22, 93, 138, 530.

†) Zeitschrift für Chemie 1869, 319.

††) Zeitschrift für Chemie 1869, 635.

†††) Zeitschrift für Chemie 1869, 636.

Nachdem wir in einer vorhergehenden Abhandlung *) die Existenz von *drei* isomeren Nitrotoluolen nachgewiesen haben, lag der Versuch nahe, auch drei *isomere Toluidine* darzustellen. Der Versuch hat diese einfache Voraussetzung vollkommen bestätigt.

I. Para-Toluidin.

Als *Para-Toluidin* bezeichnen wir die bisher bekannte und häufig untersuchte *feste* Form des Toluidins. Sie entsteht durch Reduction des *festen* Nitrotoluols, wodurch sie sich als zur Para-Reihe gehörig documentirt. Aufserdem haben, durch Versuche in anderen Richtungen, Engelhardt und Latschinoff **) nachgewiesen, dafs das feste Toluidin wirklich zur Para-Reihe gehört. Freilich stimmen hiermit die Beobachtungen Rosenstiehl's nicht überein ***), denen zufolge *Para-Amidobenzoësäure* beim Erhitzen mit concentrirtem HJ auf 180 bis 200° *Pseudo-Toluidin* liefern soll, während unter gleichen Umständen *Ortho-Amidobenzoësäure* nur *festes* Toluidin giebt. Bestätigen sich diese Versuche, so dürften dieselben durch eine complicirte Wirkung des HJ zu erklären sein.

Arbeitet man mit *festem* Nitrotoluol, so bietet die Abscheidung des festen Toluidins keine Schwierigkeiten. Arbeitet man aber mit rohem (flüssigem) Nitrotoluol, oder steht nur ein höher siedendes Anilinöl (195 bis 205°) zu Gebote, so hat man das Para-Toluidin von Anilin und Meta-Toluidin zu befreien. Man bedient sich dazu am Besten der oxalsauren Salze, da das Oxalat des Para-Toluidins das schwerlöslichste Salz der drei genannten Basen ist. Man krystallisirt z. B.

---

*) Diese Annalen CLV, 1.

**) Zeitschrift für Chemie 1869, 615.

***) Zeitschrift für Chemie 1869, 471 und 701.

nach Sell *) die gemischten oxalsauren Salze so lange aus heifsem Wasser um, bis die heifse Lösung, mit NH_3 versetzt, festes Toluidin abscheidet. Oder man erhitzt, nach Brimmeyr **), 1 Theil der Basen mit 1/2 Theil fester Oxalsäure und 4 Theilen Wasser bis zur völligen Lösung, läfst auf 80° erkalten, giefst rasch vom abgeschiedenen oxalsauren Toluidin ab und prefst den Niederschlag schnell aus. Den Prefskuchen zersetzt man durch Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser, dem man so viel Alkohol zusetzt, als zur Lösung hinreicht.

Aus rohem flüssigem Toluidin gewinnt man durch starkes Abkühlen einen Theil des Para-Toluidins, indem man, zur Beförderung der Abscheidung, einen Krystall festen Toluidins hineinwirft. Man filtrirt die Krystalle mit der Filterpumpe ab, welche letztere hierbei mit einem Kältegemisch umgeben wird. Hugo Müller ***) empfiehlt, das rohe Toluidin aus Petroleum von 80 bis 100° Siedepunkt umzukrystallisiren.

Vom *Meta-Toluidin* trennt man das Para-Toluidin durch Behandeln der Oxalate mit Aether, worin sich *nur* das Meta-Salz löst (Rosenstiehl). Vom *Anilin* scheidet man das Para-Toluidin durch Behandeln der salzsauren Salze mit Wasser. 100 Theile H_2O lösen bei 17,7° 129,4 Theile salzsaures Anilin, aber nur 22,9 Theile salzsaures p-Toluidin bei 11° (Rosenstiehl).

Ein anderes sehr bequemes Verfahren zur Abscheidung des p-Toluidins aus rohem Toluidin oder Anilinöl beruht auf der geringen Löslichkeit des Acetyl-Toluidins. Auf diese Weise ist es Städeler und A. Arndt †) zuerst gelungen, vollkommen reines Anilin und Toluidin abzuscheiden. Man

*) Diese Annalen CXXVI, 154.

**) Zeitschrift für Chemie 1865, 513.

***) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1864, 423.

†) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1864, 425.

kocht die rohen Basen mit der äquivalenten Menge Eisessig mehrere Stunden lang und destillirt dann das gebildete Acet-Toluid ab. Was von 280 bis 310° übergeht löst man in der vierfachen Menge Eisessig und giefst dann die Lösung in 80 Theile Wasser. Es wird *nur* die Acetylverbindung des p-Toluidins fast unmittelbar chemisch rein gefällt. Dieses von Merz und Weith *) gegebene Verhältnifs zur Abscheidung des Acetanilids vom Acettoluid ist auch vortrefflich geeignet zur Trennung der Acetylderivate von Para- und Meta-Toluidin.

Das *p-Toluidin* unterscheidet sich von seinen Isomeren durch seine Krystallform und den Schmelzpunkt von 45°. Es siedet bei 198° [nach Städeler **) bei 205-206° bei 730 Millimeter corrigirt?]. 1 Theil löst sich in 285 Theilen Wasser von 11,5° (Städeler und Arndt). Es wird durch Chlorkalk nicht gefärbt. Characteristisch ist sein Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure (Rosenstiehl).

Man löst p-Toluidin in Schwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 . H_2O$ in einem trockenen Reagenzglase, bringt rasch mit einem Glasstabe einen Tropfen Salpetersäure hinzu und schüttelt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch tiefblau, nach einer Minute wird sie aber violett und nach einer Stunde braun. Handelt es sich um den Nachweis geringer Mengen von Toluidin, so verfährt man nach Berthelot ***) so, dafs man das p-Toluidin durch Aether auszieht, den Aether in einer Schale verdunstet, 2 bis 3 CC. $H_2SO_4 . H_2O$ hinzufügt und das Ganze den Dämpfen rauchender Salpetersäure aussetzt. Die blaue Färbung tritt augenblicklich auf. — Durch diese

---

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 699.

**) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1865, 409.

***) Zeitschrift für Chemie 1869, 190.

Reaction läfst sich p-Toluidin sogar bei Gegenwart von Anilin und m-Toluidin nachweisen.

Von den für das p-Toluidin characteristischen Derivaten führen wir nur folgende an:

Salzsaures p-Toluidin bildet nach Hofmann und Muspratt weifse schuppige Krystalle, die sich an der Luft rasch färben. Nach Rosenstiehl lösen 100 Theile Wasser bei 11° 22,9 Theile des Salzes. Wir fanden dasselbe unlöslich in Schwefelkohlenstoff und in Benzol. 100 Theile Alkohol von 89 pC. lösen bei 17° etwa 25 Theile Salz. In Aether ist das Salz wohl unlöslich; wenigstens lösten 17 Grm. käuflichen Aethers nur 8 Mgrm. Salz und ist diese gelöste Menge wohl nur auf Rechnung des im Aether enthaltenen Alkohols zu schreiben.

Das *salpetersaure Salz* schiefst bei langsamem Krystallisiren in prächtigen, langen, durchsichtigen, glasglänzenden Spiefsen an. Bei raschem Erkalten erhält man grofse rhombische Tafeln. Das Salz ist unlöslich in Benzol und in CS_2. 100 Theile Alkohol von 89 pC. lösen bei 20° etwa 42 Theile Salz. 100 Theile käuflichen Aethers lösen bei 20° etwa 0,4 Theile Salz, doch ist selbst diese Löslichkeit aus eben angeführten Gründen wohl zu hoch gegriffen. 100 Theile Wasser lösen bei 23,5 17,7 Theile; 14,4455 Grm. Lösung gaben nämlich 1,489 $BaSO_4$.

Das *schwefelsaure Salz* bildet glänzende Schuppen. Nach Hofmann und Muspratt enthält es 1 H_2O Krystallwasser. Wir fanden das über Schwefelsäure getrocknete Salz wasserfrei. Es ist in CS_2 und in Benzol unlöslich, wahrscheinlich auch in absolutem Aether; denn 17,6275 Grm. einer Lösung in käuflichem Aether (bei 23°) hinterliefsen nur 0,0385 Grm. Rückstand. 20,9665 Grm. einer Lösung in Alkohol von 84 pC. bei 23° gaben 0,278 Rückstand; d. h. 100 Theile

lösen 1,3 Theile. 26,6515 Grm. einer wässerigen Lösung von 22,5° gaben 0,959 $BaSO_4$; d. h. 100 Theile H_2O lösen bei 22° 5,06 Theile.

Das *oxalsaure Salz* bildet feine kleine Nadeln. Es ist unlöslich in Aether. 100 Theile H_2O lösen, nach unseren Beobachtungen, bei 14° 0,87 Theile Salz, nach Rosenstiehl bei 8,2° 0,836 Theile. Es ist ebenfalls unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol. 17,025 Grm. Alkohol (84 pC.) lösen bei 22° 0,082, also 100 Theile 0,483 Theile.

Acettoluid wurde zuerst von Riche und Bérard *) rein dargestellt, nachdem schon früher Kraut **) diesen Körper, wiewohl in nicht völlig reinem Zustande, unter Händen gehabt hatte. Seine Darstellung nach Riche und Bérard wurde bereits oben angeführt. Nachdem man Toluidin mit Eisessig genügend lange gekocht hat, destillirt man ab. Was um 300° übergeht ist fast reines Acettoluid, dem nur Spuren von freiem Toluidin anhängen, das durch Waschen mit säurehaltigem Wasser entfernt wird. Das erhaltene Toluid ist meist unmittelbar rein. Zeigt es einen zu niederen Schmelzpunkt (was nur bei unreinem Toluidin eintritt), so kocht man es mit kleinen Mengen Wasser aus.

Das p-Acettoluid schmilzt bei 145° (Riche und Bérard; 145,5° Städeler und Arndt) und siedet unzersetzt bei 306°. 1000 Theile H_2O lösen bei 22° 0,886 Theile; denn : 1) 57,7145 Grm. Lösung von 22° hinterliefsen bei 60° verdunstet und dann im Vacuum getrocknet 0,051 Rückstand; 2) 50,700 Grm. einer anderen Darstellung hinterliefsen 0,0455 Rückstand.

1000 Theile H_2O lösen bei 22° :

1.	2.	Mittel
0,884	0,888	0,886.

*) Diese Annalen CXXIX, 77.

**) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1862, 353.

Nach Städeler und Arndt löst sich 1 Theil p-Acettoluid in 1786 Theilen Wasser, d. h. 1000 Theile H_2O lösen bei 6,5° 0,56 Theile.

II. *Meta-Toluidin.*

Als Meta-Toluidin bezeichnen wir das aus *Meta-Nitrotoluol* (durch Nitriren von Toluol, neben festem Para-Nitrotoluol sich bildend) erhaltene Toluidin. Es ist Rosenstiehl's *Pseudo-Toluidin* und wurde von ihm zuerst aus dem rohen flüssigen Toluidin isolirt. Diefs geschieht indem man das rohe Toluidin an Oxalsäure bindet und die Oxalate mit Aether behandelt, wobei nur das Metasalz sich löst. Oder man scheidet die Acettoluide durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser.

Das *Meta-Toluidin* ist flüssig, erstarrt nicht in der Kälte, siedet bei 197°; spec. Gew. bei 25,5° = 0,998 und bei 20,2° = 1,003. Nach Rosenstiehl siedet der Körper bei 198° (bei 744 MM.) und hat bei 16,3° das spec. Gew. = 1,0002. Der Körper färbt sich nicht mit Schwefelsäure und Salpetersäure, zeigt aber gegen Chlorkalk ein characteristisches Verhalten (Rosenstiehl). Man löst 1 Grm. m-Toluidin in Aether, fügt ein gleiches Volumen H_2O und dann allmälig und unter Umschütteln 5 CC. Chlorkalklösung (spec. Gew. = 1,055) hinzu. Wäre das Alkaloïd anilinhaltig, so färbt sich die wässerige Schicht violett. Man hebt nun die Aetherschicht ab, giefst Wasser und einen Tropfen Säure dazu und schüttelt, wobei eine prachtvolle intensive Rothfärbung eintritt, derjenigen des Kalipermanganats vergleichbar. *Para-Toluidin* zeigt diese Reaction *nicht*, eben so wenig Anilin.

Von den Salzen des m-Toluidins führen wir an:

Das *schwefelsaure Salz* $(m\text{-}C_7H_9N)_2 . H_2SO_4$. Es bilden sich kleine Krystalle, die sich an der Luft bald violett bis grün

färben. Die wässerige Lösung wird rasch roth. Das Salz ist wasserfrei.

0,5607 Grm. verloren nichts bei 80° und gaben 0,424 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
SO_3	25,64	25,96.

Das Salz ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether. 100 Theile Alkohol von 89 pC. lösen bei 21,5° 1,6 Theile. 100 Theile H_2O lösen bei 22° 7,8 Theile Salz.

Das *salpetersaure Salz* bildet farblose kleine Blättchen. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol. 100 Theile Alkohol von 89 pC. lösen bei 16,5° 23,5 Theile. 100 Theile H_2O lösen bei 19,2° 10,01 Theile *).

Das *salzsaure Salz* m-$C_7H_9N . HCl + H_2O$ bildet weifse Krystallschuppen, die sich leicht färben.

0,413 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0465 H_2O und gaben 0,3655 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	24,7	24,7
H_2O	11,2	11,2.

Das Salz ist unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und wahrscheinlich auch in *absolutem* Aether; denn 100 Th. käuflichen Aethers lösten nur 0,15 Th., was auf Rechnung des im Aether enthaltenen Alkohols zu schreiben ist. Alkohol (86 pC.) löst ein ihm gleiches Gewicht des Salzes. 100 Th. Wasser lösen bei 15,5° 37,4 Th. (Rosenstiehl).

Das *oxalsaure Salz* bildet kleine farblose Blättchen. 100 Th. H_2O lösen bei 21° 2,38 Th. (16,726 Grm. Lösung gaben 0,0715 CaO). 100 Th. Alkohol (84 pC.) lösen bei 21° 2,68 Th. (26,6215 Grm. Lösung gaben 0,128 CaO). 100 Th. Aether lösen bei 21° 0,65 Th. (22,3425 Grm. Lösung gaben 0,0265 CaO).

---

*) 8,590 Grm. Lösung bei 19,2° gaben 0,531 $BaSO_4$; 8,499 Lösung gaben 0,534 $BaSO_4$; also lösen 100 Th. 9,91 und 10,11; Mittel 10,01 Th.

m-Acettoluid bildet lange farblose Nadeln, schmilzt bei 107° und siedet unzersetzt bei 296°.

1. 0,226 Grm. gaben 0,600 CO_2 und 0,1505 H_2O.
2. 0,228 Grm. gaben 0,6045 CO_2 und 0,1640 H_2O.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_9	108	72,5	72,4	72,3
H_{11}	11	7,4	7,8	7,9
N	14	9,4	—	—
O	16	10,7	—	—
	149	100,0.		

Der Schmelzpunkt des m-Acettoluids ist ein empfindliches Kennzeichen für die Reinheit des m-Toluidins. Hängt letzterem die geringste Spur einer fremden Beimengung an, so sinkt der Schmelzpunkt des Acetylderivates unter 100° und sogar unter 90° herab.

1. 17,4945 Grm. einer wässerigen Lösung von 19° hinterliefsen 0,1565 Rückstand.
2. 19,2965 Grm. Lösung von 19° gaben 0,1635 Rückstand.
3. 19,043 Grm. Lösung von 18,5° gaben 0,162 Rückstand.
4. 21,7825 Grm. Lösung von 19° gaben 0,1835 Rückstand.

1000 Th. Wasser lösen bei 19°

1.	2.	3.	4.
8,9	8,6	8,5	8,5 Th.

Das angewandte m-Acettoluid schmolz bei

1.	2.	3.	4.
104°	102°	107°	107°.

Meta-Toluidin aus Xylol. — Bei der Oxydation des Nitroxylols mit Chromsäure bildet sich bekanntlich *Para-Nitrotoluylsäure* *) $C_8H_7(NO_2)O_2$. Reducirt man letztere mit Zinn und Salzsäure, so entsteht *Para-Amidotoluylsäure*, welche sich beim Glühen mit Natronkalk ziemlich glatt in CO_2 und Toluidin spaltet :

*) Diese Annalen CXLIV, 169.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\\CO_2H\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases} + CO_2.$$

Die auf solche Weise abgeschiedene Base erwies sich als vollkommen identisch mit *Meta-Toluidin.* Sie besafs denselben Siedepunkt und dasselbe spec. Gewicht, und verhielt sich auch gegen Chlorkalk genau wie Meta-Toluidin. Das *Acetylderivat* daraus zeigte denselben Siedepunkt, dieselbe Löslichkeit und Krystallform.

0,258 Grm. gaben 0,685 CO_2 und 0,176 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	72,5	72,4
H	7,4	7,5.

19,7775 Grm. einer Lösung bei 19,2° gaben 0,1875 Rückstand. 1000 Th. H_2O lösen bei 19,0° 9,56 Th.

Es wurde bereits oben erwähnt, dafs Hübner und Wallach, sowie Körner, auf anderem Wege ein isomeres Toluidin dargestellt haben. Sie nitrirten das reine *feste Para*-Bromtoluol, reducirten das erhaltene Nitroproduct mit Zinn und Salzsäure und eliminirten endlich aus dem erhaltenen *Bromtoluidin* das Brom durch Natriumamalgam. Rosenstiehl hat die so erhaltene Base mit seinem *Pseudotoluidin* verglichen und erklärt beide für identisch. Rosenstiehl stützt seine Behauptung auf die Thatsache, dafs beide Basen denselben Siedepunkt haben und dieselben Farbenreactionen zeigen. Die salzsauren und oxalsauren Salze beider Basen enthalten je ein Molecul Krystallwasser. Endlich erwies sich als characteristisch, dafs eine übersättigte Lösung von salzsaurem Metatoluidin (*Pseudotoluidin* nach Rosenstiehl) sofort krystallisirte, als ein Krystall des salzsauren Salzes von aus Bromtoluol bereitetem Toluidin hineingeworfen wurde. Salzsaures *Paratoluidin* bewirkt *nicht*

die Krystallisation einer übersättigten Lösung von salzsaurem Metatoluidin.

Wir können der Angabe Rosenstiehl's nur völlig beipflichten. Was Hübner und Wallach über ihre Base und deren Salze mittheilen, stimmt fast genau mit unseren Beobachtungen überein. So fanden sie für das Acetylderivat den Schmelzpunkt 105 bis 106°, während wir 107° beobachteten. Es ist zu bedauern, dafs weder Hübner und Wallach, noch Körner Genaueres über die Löslichkeit der Salze mittheilen; doch auch so scheint uns die Frage ziemlich sicher entschieden zu sein.

Um die Stelle der Amidogruppe in dem neuen Toluidin zu bestimmen, hat Körner seine Base nach dem Verfahren von Griefs in *Jodtoluol* übergeführt und letzteres oxydirt. Er erhielt *Ortho-Jodbenzoësäure*, die mit KHO geschmolzen in *Ortho-Oxybenzoësäure* überging. Hieraus schliefst Körner, dafs seine Base der *Ortho*-Reihe angehört. Dieses steht unseren Versuchen diametral entgegen.

Meta-Chlortoluol.

Wir verwandelten das salpetersaure Salz unseres Meta-Toluidins in die Diazoverbindung, und fällten die filtrirte Lösung nach einem Zusatz von genügend viel absolutem Alkohol durch Platinchlorid. Der gewaschene und gut getrocknete Niederschlag wurde mit der zwölffachen Menge trockenen Sandes innig gemengt und portionenweise in einer Röhre geglüht. Es ging ein Oel über, das sich in bekannter Weise gereinigt als ein bei 157° siedendes *Chlortoluol* erwies.

4,5 Grm. dieses Chlortoluols wurden mit 18 Grm. $K_2Cr_2O_7$ und 22 Grm. H_2SO_4, welche mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt waren, zwei Tage lang gekocht. Es konnte nur eine Spur einer Säure isolirt werden, die Hauptmasse des Chlortoluols war total verbrannt. Durch diese Reaction

unterscheidet sich unser neues Chlortoluol sehr scharf vom gewöhnlichen (*Para-*)*Chlortoluol* und dem von Wroblevsky*) entdeckten *Ortho-Chlortoluol*, welche beide durch Chromsäure sehr leicht in *Para-* resp. *Ortho-*Chlorbenzoësäure übergehen. Es scheint uns daher unser Chlortoluol und folglich das diesem entsprechende Toluidin in der That der Meta-Reihe anzugehören.

Wir erinnern daran, dafs dieser Schlufs, wie auch der das Meta-Nitrotoluol betreffende, zunächst nur auf negativen Thatsachen beruht. Wir bezeichneten das flüssige Nitrotoluol als *Meta-Nitrotoluol*, weil es vom *Para-* und *Ortho-*Nitrotoluol scharf verschieden war. Einen directen Zusammenhang mit der Meta-Reihe konnten wir aber nicht nachweisen. Es gelang nicht, das Meta-Nitrotoluol zu oxydiren und daraus die noch unbekannte Meta-Nitrobenzoësäure zu erhalten. Es scheint also, dafs die Toluolderivate der Meta-Reihe sich durch eine grofse Indifferenz gegen Oxydationsmittel auszeichnen.

Um indessen *einen* positiven Beweis für den von uns vorausgesetzten Zusammenhang aufzufinden, haben wir unser Meta-Chlortoluol mit Chlor in der Siedehitze behandelt, in der Hoffnung, das von Kolbe und Lautemann **) entdeckte *Chlorsalyl-Trichlorid* zu erhalten. Letzteres zerfällt bekanntlich mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt ganz glatt in HCl und *Meta-Chlorbenzoësäure* (Chlorsalylsäure) :

$$C_6H_4Cl_m . CCl_3 + 2 H_2O = C_6H_4Cl_m . CO_2H + 3 HCl$$

Die Reaction verlief in der That im angedeuteten Sinne; leider erlaubte aber die kleine Menge der nur mühsam zu erhaltenden Substanz keine weitere Reinigung. Es waren gleichzeitig einige Nebenproducte entstanden, so dafs wir den Körper nicht *fest* erhalten konnten. Das rohe ölige Product

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 460.

**) Diese Annalen CXV, 195.

wurde mit Wasser auf 160° erhitzt, wobei eine Säure gebildet wurde, die annähernd die Zusammensetzung der Chlorbenzoësäure besafs, beim Erhitzen unter Wasser schmolz und deren Baryumsalz in Wasser sehr leicht löslich war. Alles diefs sind Reactionen, durch welche sich die Meta-Chlorbenzoësäure scharf von ihren Isomeren unterscheidet. Wir sehen daher selbst in diesem unvollständigen Versuch einen weiteren Stützpunkt für die von uns vertretene Ansicht über die Natur des Metatoluidins.

Gechlortes Metatoluidin.

Ehe wir zum letzten Theil dieser Abhandlung übergehen, sei es gestattet, die Aufmerksamkeit auf einen Körper zu lenken, dessen Bildungsweise allgemeineres Interesse beansprucht.

Reducirt man Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure, unterwirft die erhaltene Lösung direct der Destillation mit Aetzkalk und rectificirt das übergegangene Toluidin, so bleibt stets eine kleine Menge eines höher siedenden Körpers zurück. Wie es scheint ist die Menge dieses Nebenproductes um so geringer, je vorsichtiger die Reduction geleitet wurde. Nachdem eine erhebliche Menge Metatoluidin dargestellt war, hatte sich so viel des höher siedenden Körpers angesammelt, dafs eine genauere Untersuchung desselben vorgenommen werden konnte. Schon nach 5 bis 6 fractionirten Destillationen siedet die Hauptmenge constant bei 241°. Diese Flüssigkeit erstarrte in der Kälte bald. Die Krystalle wurden wiederholt zwischen Fliefspapier abgeprefst und aus schwachem Weingeist umkrystallisirt. Sie besafsen nun die Zusammensetzung eines *gechlorten Toluidins.*

0,309 Grm. gaben 0,672 CO_2 und 0,1625 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	59,4	59,3
H_8	8	5,6	5,8
Cl	35,5	25,1	—
N	14	9,9	—
	141,5	100,0.	

Das *gechlorte Metatoluidin* $C_6H_3Cl(NH_2)_m.CH_3$ bildet farblose Krystallblättchen, die bei 29,5° schmelzen und bei 241° ohne Zersetzung sieden. In Alkohol und Aether ist die Base leicht löslich.

Das *salzsaure* Salz bildet prismatische dünne Täfelchen. Es ist in H_2O leicht löslich. Blendend weifs.

1. 0,278 Grm. gaben direct gefällt 0,220 AgCl.

2. 0,2595 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,419 AgCl.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
HCl	20,5	20,1	—
Cl_2	39,9	—	39,9.

Das *salpetersaure* Salz bildet schwach röthlich gefärbte, grofse dünne viereckige gestreifte Blättchen.

0,3575 Grm. gaben 0,532 CO_2 und 0,1445 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_7	41,0	40,7
H_9	4,4	4,4.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des salpetersauren Salzes wurde die Lösung des letzteren mit Aetzbaryt destillirt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und die siedend heifs filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt.

10,170 Grm. Lösung von 19° gaben 0,2090 $BaSO_4$; also lösen 100 Th. H_2O bei 19° 3,71 Th. Salz.

Chlorjodtoluol. — Ein Theil des salpetersauren Salzes wurde in das Diazoderivat verwandelt und letzteres mit HJ zersetzt. Man erhielt ein constant bei 240° siedendes *Chlorjodtoluol* vom spec. Gewicht 1,702 bei 19°.

III. Ortho-Toluidin.

Reducirt man das *Ortho-Nitrotoluol* mit Zinn und Salzsäure, so entsteht auch hier neben dem Ortho-Toluidin eine kleine Menge einer höher siedenden gechlorten Base. Wahrscheinlich bildet sich dieselbe durch Einwirkung von Zinnchlorid auf das gebildete Toluidin *).

Das *Ortho-Toluidin* ist eine farblose Flüssigkeit, die unzersetzt bei 197° siedet. Spec. Gewicht = 0,998 (bei 25°). Es erstarrt noch nicht bei — 13°. Mit Chlorkalk und Salzsäure giebt es eine ähnliche Färbung wie das Meta-Toluidin. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure giebt es aber nicht die für Para-Toluidin characteristische Blaufärbung.

Das *salpetersaure* Salz krystallisirt in länglichen flachen sechsseitigen Blättchen. 11,564 Grm. wässeriger Lösung bei 23,5° gaben 1,431 $BaSO_4$.

Das *Acetylderivat* siedet constant und unzersetzt bei 303°. Die heiſs gesättigte wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und liefert kleine feine Krystalle. Beim langsamen Verdunsten entstehen glänzende lange büschelförmig vereinigte Krystalle. Schmilzt bei 65,5°.

0,2865 Grm. gaben 0,758 CO_2 und 0,1965 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_9	72,5	71,9
H_{11}	7,4	7,6.

1. 25,1125 Grm. Lösung von 13° gaben 0,1075 Rückstand.
2. 18,695 Grm. Lösung von 13° von einer anderen Darstellung herrührend gaben 0,0835 Rückstand.

---

*) Um beim Reduciren gröſserer Mengen von Nitrokörpern eine zu heftige Reaction zu vermeiden, übergieſsen wir das Nitroderivat mit concentrirter HCl und fügen das Zinn in kleinen Antheilen hinzu, während gleichzeitig der Kolben heftig geschwenkt und von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser getaucht wird.

1000 Th. H_2O lösen bei 13° :

1.	2.	Mittel
4,3	4,5	4,4 Th.

	Para-	Ortho-	Meta-
Toluidin Siedepunkt	198°	197°	197°
Toluidin Spec. Gewicht	—	0,998 (25°)	0,998 (25,5°)
Vom *salpetersauren* Salz lösen sich in 100 Th. H_2O	17,7 (23,5°)	20,1 (23,5°)	10,01 Th. (19,2°)
Vom *salpetersauren* Salz lösen sich in 100 Th. Alkohol von 89 pC.	42 Th. (20°)	—	23,5 (16,5°)
Vom *salzsauren* Salz lösen sich in 100 Th. Wasser	22,9 (11°)	—	37,4 (15,5°)
Vom *salzsauren* Salz lösen sich in 100 Th. Alkohol (89 pC.)	25 (17°)	—	100
Vom *oxalsauren* Salz lösen sich in 100 Th. Wasser	0,87 (14°)	—	2,38 (21°)
Vom *oxalsauren* Salz lösen sich in 100 Th. Alkohol (84 pC.)	0,48 (22°)	—	2,68 (21°)
Vom *oxalsauren* Salz lösen sich in 100 Th. Aether	0	—	0,65 (21°)
Vom *schwefelsauren* Salz lösen sich in 100 Th. Wasser	5,06 (22°)	—	7,8 (22°)
Vom *schwefelsauren* Salz lösen sich in 100 Th. Alkohol (89 pC.)	1,3 (22°)	—	1,6 (21,5°)
Das *Acetyl*derivat siedet bei	306°	303°	296°
Das *Acetyl*derivat schmilzt bei	145°	65,5°	107°
1000 Th. H_2O lösen von ihm	0,886 (22°)	4,4 (13°)	8,5 (19°)
Das *Toluidin* färbt sich mit Chlorkalk und Salzsäure	nicht	violett	violett
Das *Toluidin* färbt sich mit Schwefelsäure und Salpetersäure	blau	nicht	nicht

St. Petersburg, Juni 1870.

Analyse des Pyrosmaliths;

von *F. Wöhler* *).

Von dem Pyrosmalith, diesem seltenen Mineral, welches bis jetzt nur in einer der Eisengruben bei Nordmarken in Schweden vorgekommen ist, hat man nur eine einzige Analyse, die von Hisinger vom Jahre 1815 **), aus der sich keine wahrscheinliche Formel für seine Zusammensetzung ableiten läfst. Da das Mineral, aufser in derben blätterigen Massen, in Formen des hexagonalen Systems ausgezeichnet schön krystallisirt vorkommt und es durch einen für ein Silicat ungewöhnlichen Chlorgehalt merkwürdig ist, so schien es mir der Mühe werth, mit einigen Stückchen, die ich davon besafs und zu denen mir G. Rose bereitwilligst noch einigen Beitrag lieferte, eine neue Untersuchung vorzunehmen.

Die angewandten Proben waren grofsblätterig, vollkommen spaltbar, und theils von lichtbräunlicher, theils von bräunlich-grüner Farbe. Das Pulver hatte nur einen Schein ins Bräunliche. Beim Glühen in einer Röhre gab es ein durch Salzsäure stark saures Wasser und wurde schwarz. Das in feinen Körnchen eingewachsene Magneteisenerz wurde durch den Magnet ausgezogen, der mechanisch nicht trennbare Kalkspath aus dem gröblich zerstofsenen Mineral durch verdünnte Salzsäure entfernt. Zu den Analysen wurde das sehr fein geriebene Pulver bei 100° getrocknet und stets über einen Gramm angewendet.

Vor Allem war es wichtig den Chlorgehalt genau zu bestimmen, der bei Hisinger's Verfahren offenbar zu

*) Aus den Nachrichten von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften und der G. A. Universität zu Göttingen, 1870, 411.

**) Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, IV, 317.

niedrig, nämlich nur zu 3 pC., gefunden werden mufste. Ich wandte zu dieser Bestimmung zweierlei Methoden an; die eine bestand darin, dafs das Mineral in mäfsig starker reiner Flufssäure aufgelöst und das Chlor durch Silbersalz gefällt wurde; bei anderen Bestimmungen wurde das Mineral mit dem mehrfachen Gewicht reinen kohlensauren Natrons geglüht, die Masse mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Salpetersäure übersättigt, wobei die darin enthaltene Kieselsäure vollkommen aufgelöst blieb, und das Chlor dann durch Silbersalz gefällt.

Bei dem letzteren Verfahren wurden zugleich Kieselsäure, Eisen und Mangan bestimmt. Ein Theil der Kieselsäure wurde aus der mit Silber ausgefällten Flüssigkeit durch Abdampfen zur Trockne erhalten, die übrige durch Zersetzung des nach dem Auslaugen zurückbleibenden Gemenges von Eisen- und Mangansilicat durch Salzsäure, welches dabei klar gelatinirte.

Da das Mineral durch concentrirte Salzsäure zersetzbar ist, jedoch ohne dabei zu gelatiniren, so wurden auch auf diese Weise zwei Analysen ausgeführt, bei denen aber die Kieselsäure, ungeachtet aller Sorgfalt, stets kleine Mengen von Eisenoxyd zurückhielt, das nachher durch Behandlung mit Flufssäure bestimmt werden mufste.

Eisen und Mangan wurden durch bernsteinsaures Ammoniak getrennt, nachdem durch Salpetersäure alles Eisenchlorür in Chlorid übergeführt und die Lösung basisch, tief roth, gemacht worden war. Das Mangan wurde durch ein Gemische von kohlensaurem und unterchlorigsaurem Natron gefällt. — Von Kalk waren nur Spuren zu entdecken.

Aus den Reactionen der Lösung des Minerals in Säuren ist zu erkennen, dafs es den gröfsten Theil des Eisens als Oxydul enthält. Um zu ermitteln, ob es auch Oxyd oder Chlorid enthalte, wurde das Pulver in eine verschliefsbare

Flasche geschüttet, in dieser alle Luft durch Kohlensäure verdrängt und luftfreie Salzsäure zufliefsen gelassen. Augenblicklich färbte sich diese gelb, und aus der Lösung fällte nachher luftfreie Natronlauge nicht weifses, sondern graugrünliches Oxydulhydrat, und kohlensaurer Baryt fällte eine kleine Menge Eisenoxydhydrat.

Vier Analysen, die von Hisinger eingerechnet, gaben:

	Hisinger				Mittel
SiO^3	35,85	36,42	35,71	35,02	35,76
Fe^2O^3	35,48	35,70	35,18	35,04	35,35
Mn^3O^4	24,26	24,21	22,99	25,04	24,12
Cl	—	6,67	6,21	6,27	6,38.

Es ist am Wahrscheinlichsten, das Chlor an Eisen gebunden anzunehmen, entweder als Chlorür oder als Chlorid. Nimmt man Chlorür an und den Rest des Eisens als Oxydul, so wie das Mangan als Oxydul, so läfst sich die so berechnete procentische Zusammensetzung mit keiner wahrscheinlichen Formel in Einklang bringen; nimmt man dagegen in dem Mineral einen Theil des Eisens als Oxychlorid, $Fe^2Cl^3 + Fe^2O^3$, an und das übrige als Oxydul, so gelangt man zu der mit den Analysen ganz gut stimmenden Formel:

$$(Fe^2Cl^3 + Fe^2O^3) + \left\{\begin{matrix}\dot{F}e^{10} \\ \dot{M}n^{10}\end{matrix}\right\}\dddot{S}i^{20} + 8\dot{H},$$

in 100 Th. entsprechend:

	Formel	Analyse
SiO^2	36,83	36,42
FeO	22,09	22,91
MnO	21,79	22,52
Fe^2O^3	4,91	5,10
Fe^2Cl^3	9,97	9,73
HO	4,41	3,32
	100,00	100,00.

Es enthält demnach 14,88 pC. Oxychlorid (= 6,53 Chlor), verbunden mit einem Doppelsilicat von Eisen- und Manganoxydul.

Am Meisten weicht der Wassergehalt ab, weil er nicht direct, sondern aus der Differenz bestimmt werden mufste und alle kleinen Fehler in den Mengen der anderen Bestandtheile auf diesen fallen. Ein Versuch, ihn direct zu bestimmen, durch Erhitzen des Minerals mit reinem Bleioxyd, glückte in so fern, als das ausgetriebene Wasser vollkommen chlorfrei war; aber in Folge eines Versehens war seine Menge nicht zu wägen, und zur Wiederholung fehlte es an Material.

Für die Kieselsäure wurde nicht das Mittel aus den vier Bestimmungen, sondern die höchste unter den gefundenen Zahlen genommen, weil ich, gerade in Bezug auf den Kieselsäuregehalt, diese Analyse mit der gröfsten möglichen Genauigkeit ausgeführt zu haben glaube.

Harnstoff als normaler und constanter Bestandtheil der Galle;

von *O. Popp*.

Der Harnstoff ist bis jetzt nur als abnormer und unter pathologischen Verhältnissen auftretender Bestandtheil der Galle betrachtet worden.

Bei einer Untersuchung von Ochsengalle, wobei ich die Glyco- und Taurocholsäure mit basischem Bleiacetat (Bleiessig) ausgefällt hatte, fand ich im Filtrat, nach Ausfällung des überschüssigen Blei's mit Schwefelwasserstoff, nicht unbedeutende Mengen von Harnstoff. Ungewifs, ob derselbe als pathologisches Product in der Galle enthalten gewesen, oder als Zersetzungsproduct normaler Bestandtheile aufge-

treten sei, wiederholte ich die Versuche an einer Reihe von Gallen, welche die verschiedensten physikalischen Beschaffenheiten an Farbe und Consistenz zeigten, und konnte in allen zur Untersuchung gezogenen Ochsengallen Harnstoff nachweisen, so dafs derselbe als normaler und constanter Bestandtheil betrachtet werden kann.

Die Versuchsobjecte wurden sofort nach Entnahme aus dem Organismus mit Bleiessig versetzt, um die fermenterregenden Elemente zu eliminiren und die Gallensäuren zu fällen; aufserdem wurden die Versuche schon im vergangenen Winter, also bei Frosttemperatur ausgeführt, so dafs auch etwaige Temperatureinflüsse ausgeschlossen waren. Die Constatirung resp. Isolirung des Harnstoffs geschah in folgender Weise:

Die frische Galle wurde sofort aus der Gallenblase entleert, mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers versetzt, um die Consistenz zu vermindern, und nun mit einem Ueberschufs von vollständig basischem Bleiessig die Glyco- und Taurocholsäure ausgefällt. Ist der Bleiessig vollkommen basisch, d. h. mit so viel Bleioxyd behandelt, als er nur aufzunehmen vermag, so ist die Fällung der Gallensäuren so vollständig, dafs selbst ein Zusatz von Ammoniak keine Fällung mehr erzeugt. Die nach Ausfällung der Gallensäuren u. s. w. resultirende Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit, der Schwefelwasserstoff verjagt und die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne eingedampft.

Die zurückbleibende Salzmasse war vollständig und leicht in Wasser und Weingeist löslich und bestand aus essigsaurem Natron, dem Product der gegenseitigen Zersetzung des Bleiacetats mit den Natronsalzen der Gallensäuren und Harnstoff. Letzterer konnte durch fractionirtes Behandeln mit absolutem Alkohol getrennt werden; liefs man die alko-

holische Lösung beider in einem etwas hohen Becherglase mehrere Tage stehen, so war sämmtlicher Harnstoff in Folge seiner bedeutenden Capillarsteigkraft in den oberen, von Flüssigkeit freien Theil des Glases gestiegen, die Wandung desselben in seiner bekannten, so characteristischen Krystallform bekleidend.

Meine Untersuchungen, die sich zuerst nur auf Ochsengallen beschränkten, habe ich jetzt auch auf die Schweinegalle ausgedehnt und dieselben Resultate gefunden; nur scheint die relative Menge des Harnstoffs zu den übrigen Gallenbestandtheilen in der Schweinegalle gröfser zu sein, als in der Ochsengalle, wobei die Art der Nährstoffe von Einflufs sein wird.

Was die quantitativen Verhältnisse des Harnstoffs in der Galle betrifft, so habe ich bis jetzt nur so viel constatiren können, dafs eine gewisse Proportionalität zwischen Harnstoff und Concentration oder Consistenz der Galle besteht. Ich hoffe diese Untersuchungen nächsten Winter wieder aufnehmen zu können und behalte mir die weiteren Mittheilungen hierüber vor.

Ueber das chromsaure Chromoxyd;

von *Demselben*.

Wenn eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali erhitzt wird, so bildet sich ein brauner Niederschlag von chromsaurem Chromoxyd. Wird die Lösung des unterschwefligsauren Natrons mit der Kalibichromatlösung in der Kälte ver-

mischt, so findet momentan scheinbar keine Einwirkung statt; nach kurzer Zeit bilden sich braune wolkige Ablagerungen, die Menge des Niederschlages wird allmälig stärker und ist nach einigen Tagen fast vollständig.

Bringt man die Lösung des Natronhyposulfits erst zum Kochen und fügt dann allmälig die Kalibichromatlösung hinzu, so findet die Ausscheidung des braunen Niederschlages sofort statt; doch bleibt auch hier immer ein kleiner Theil gelöst, der sich erst nach einiger Zeit vollständig niederschlägt. In beiden Fällen ist der copiöse braune Niederschlag hydratisches chromsaures Chromoxyd. Die nach der Zersetzung resultirende Lösung enthält, aufser etwas unzersetztem Natronhyposulfit, neutrales Kalichromat, schwefelsaures und schwefligsaures Salz. Die Reaction kann durch folgende Zersetzungsgleichung wiedergegeben werden :

$$2 (KO, 2 CrO_3) + NaO, S_2O_2 = KO, CrO_3 + Cr_2O_3, CrO_3 + KO, SO_3 + NaO, SO_2.$$

Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dafs primitiv der Bildung der schwefligen und Schwefelsäure die der Unterschwefelsäure vorausgeht und erstere beiden die Zersetzungsproducte der letzteren sind. Der Reactionsgleichung würde man demnach folgenden Ausdruck geben müssen :

$$2 (KO, 2 CrO_3) + NaO, S_2O_2 = KO, CrO_3 + Cr_2O_3, CrO_3 + NaO, S_2O_5 + KO,$$

welch' letzteres, besonders in der Hitze, die Bildung der schwefligen und Schwefelsäure veranlassen und unterstützen würde.

Das Auftreten des chromsauren Chromoxyds von der angenommenen Formel Cr_2O_3, CrO_3 kann als normales und primitives aufgefafst werden; doch ist dessen Bildung an ganz bestimmte Bedingungen geknüpft. Dasselbe bildet sich nur dann, wenn die Zersetzung in der Kälte geschieht und die Verbindung nicht zu lange ausgewaschen wird. Wird

die Verbindung in der Hitze gebildet und das Auswaschen so lange fortgesetzt, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr gelb gefärbt erscheint, so resultirt stets eine Verbindung, welche der Formel $2 Cr_2O_3$, CrO_3 entspricht, und ist dieses Verhalten auf die Eigenschaft des einfach-basischen Salzes, in ein überbasisches überzugehen, begründet.

Das so dargestellte chromsaure Chromoxyd ist sehr hydratisch und bei gelinder Wärme getrocknet ein leichtes voluminöses Pulver von tief gelbbrauner Farbe. Es löst sich, besonders beim Erwärmen, leicht in verdünnter Schwefel- und Salzsäure auf mit intensiv grüner Farbe; in verdünnter Essigsäure ist es schwerer löslich. Salpetersäure löst es mit tief brauner Farbe, concentrirte Salzsäure beim Erwärmen unter Chlorentwickelung auf. Aus den Auflösungen in verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird durch Ammoniak grünes Chromoxyd gefällt; in Lösung bleibt Ammonchromat, gewöhnlich etwas Chromoxyd gelöst enthaltend.

Wird die Verbindung im Platintiegel vorsichtig erhitzt, so entweicht zuerst das Hydratwasser; bei gesteigertem Erhitzen tritt ein heftiges Glühphänomen ein; es wird Sauerstoff entwickelt und reines Chromoxyd von schön grüner Farbe bleibt zurück. Mit kohlensauren und Aetzalkalien gekocht wird grünes Chromoxyd ausgeschieden und Chromat gebildet.

Die Analyse der Verbindungen geschah in der Weise, dafs dieselben mit Natroncarbonat so lange gekocht wurden, bis das gebildete Chromoxyd rein grün war, und dieses als solches direct bestimmt. Das in Lösung gegangene Chromat wurde durch schweflige Säure reducirt und als Chromoxyd bestimmt.

Wie schon oben erwähnt war es nur möglich eine Verbindung zu erhalten, welche der Formel Cr_2O_3, CrO_3 entsprach, wenn die Zersetzung in der Kälte geschah und das

Auswaschen nicht zu lange fortgesetzt wurde; gewöhnlich resultirten Verbindungen, welche den Formeln Cr_2O_3, CrO_3 und $2\,Cr_2O_3$, CrO_3 intermediär waren. Geschah die Bildung der Verbindung in der Siedhitze und wurde das Auswaschen derselben so lange fortgesetzt, bis das Waschwasser farblos erschien, so entsprach die Zusammensetzung der Verbindung immer der Formel $2\,Cr_2O_3$, CrO_3, und zwar mit 9 Aequivalenten Hydratwasser, so dafs die Formel des hydratischen chromsauren Chromoxyds als $2\,Cr_2O_3$, $CrO_3 + 9\,aq.$ aufgefafst werden kann.

Dieses überbasische chromsaure Chromoxyd scheint die beständigste der eventuellen Verbindungsgrade zu sein, welche das Chromoxyd mit der Chromsäure eingehen kann.

Laboratorium in Göttingen, den 15. Juli 1870.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

---

8) Ueber einige Umwandlungen des Phenols;

von *L. Barth.*

Im Verlaufe einiger Untersuchungen über das Phenol schien es mir von Interesse, die Beständigkeit desselben gegen schmelzendes Kali zu untersuchen. Ich bin dabei zu dem bemerkenswerthen Resultate gelangt, dafs das Phenol durch dieses Reagens verhältnifsmäfsig nicht schwer angegriffen wird, und dabei Producte erhalten werden, deren Entstehung sich nicht unschwer erklären läfst, die sich aber durch Reac-

tionen bilden, welche bis jetzt keine häufigen Analogieen aufzuweisen haben.

Erhitzt man krystallisirtes Phenol mit überschüssigem Kali bis zum Schmelzen, so beobachtet man nach kurzer Zeit eine ziemlich lebhafte Reaction, die Masse fängt an zu schäumen und es entwickelt sich reichlich Wasserstoff; dabei wird die Masse Anfangs gelblich und nach und nach gelbbräunlich. Wenn sie die Consistenz eines dicken Syrups angenommen hat und in Folge dessen an den Rändern Gefahr läuft zu verkohlen, wird das Feuer entfernt, Wasser zugesetzt und die wässerige Lösung nach dem Ansäuern mit Aether ausgezogen. Die ätherische braungefärbte Lösung (b) wird nun mit wässerigem kohlensaurem Ammon mehrmals durchgeschüttelt und durch den Scheidetrichter von der ammoniakalischen Flüssigkeit (a) getrennt. Auch die letztere ist bräunlich gefärbt. Sie wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Beide Aetherauszüge werden destillirt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man aus a noch braungefärbte Krystalle, die in Wasser gelöst und von geringen Mengen brauner Schmiere filtrirt werden. Man kocht die Lösung kurze Zeit mit Thierkohle und verdampft im Vacuum über Schwefelsäure. Es scheidet sich eine noch bräunlich gefärbte Krystallmasse aus, die nochmals in Wasser gelöst und zur Entfernung einiger verunreinigenden Bestandtheile mit Bleizucker versetzt wurde. Der entstehende schmutziggraue Niederschlag wurde abfiltrirt *) und das Filtrat nach dem Entbleien eingeengt. Bald schieden sich farblose Krystalle aus, feine verwachsene Nädelchen, die sauer reagirten, eine prachtvoll violette Farbenreaction mit Eisenchlorid gaben, unter dem Mikroscope die Formen der

*) Der Bleiniederschlag mit Wasser zersetzt lieferte nur wenig einer amorphen bräunlichen Masse, von deren Analyse man absehen mußte.

Salicylsäure zeigten, kein Krystallwasser enthielten und bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferten :

	gefunden	$C_7H_6O_3$
C	60,8	60,9
H	4,5	4,3.

Der Körper war also unzweifelhaft Salicylsäure, nur der Schmelzpunkt desselben lag etwas tiefer, als der der reinen Säure, nämlich bei 150°. Es gelang nicht, durch wiederholtes Umkrystallisiren denselben zu erhöhen, und es mufs also eine, wenn auch äufserst geringe, durch die Analyse nicht mehr nachweisbare Verunreinigung dieses Herabdrücken des Schmelzpunktes hervorrufen. Wurde die Säure aber sublimirt, so erhielt man sie in den langen, für Salicylsäure characteristischen Nadeln, deren Schmelzpunkt nun bei 155° lag.

Die Mutterlaugen, aus denen die erste Krystallisation der Salicylsäure entfernt war, gaben beim weiteren Concentriren noch erhebliche Mengen dieser Verbindung, jedoch in weniger reinem Zustande. Die letzten Mutterlaugen lieferten eine schon mit freiem Auge wahrnehmbare gemischte Krystallisation, dünne Nadeln und mikroscopische Blättchen. Mehrmaliges Umkrystallisiren führt nicht zum gewünschten Ziele der Trennung beider Körper; kocht man aber anhaltend mit Wasser, so verflüchtigt sich die Salicylsäure vollständig, die zurückbleibende Lösung färbt sich durch Eisenchlorid nicht mehr violett und liefert beim Concentriren Krystalle vom Habitus der Oxybenzoësäure, süfsem Geschmack und bei 197° schmelzend.

Auch hier mufste eine Spur von Verunreinigung den Schmelzpunkt um ein Geringes herabdrücken. Die Menge der gebildeten Oxybenzoësäure ist beträchtlich geringer, als die der Salicylsäure. Im Ganzen erhält man kaum 1 pC. vom Gewichte des zersetzten Phenols an Säuren.

Paraoxybenzoësäure, deren Bildung ebenfalls unter diesen Umständen möglich gewesen wäre, konnte ich nicht nachweisen.

Die ätherische Lösung (b) der ursprünglichen Schmelze, welcher durch kohlensaures Ammon die Säuren entzogen waren, wird durch Destillation vom Aether befreit. Es bleibt ein dickliches Oel zurück, das getrocknet und dann für sich destillirt wird. Die bis zu 200° übergehenden Partieen werden für sich gesammelt.

Sie sind fast reines Phenol, das beim nochmaligen Rectificiren sofort in der Vorlage erstarrt und beinahe bis zum letzten Tropfen bei 183 bis 184° übergeht. Schmelzpunkt und Elementaranalyse liefsen darüber keinen Zweifel. Die Menge desselben betrug bei verschiedenen Darstellungen stets etwas mehr als die Hälfte des ursprünglich angewandten Phenols.

Von 200° an steigt das Thermometer constant; es geht noch etwas Phenol über, gemischt mit einem höher siedenden Körper. Bei etwa 300° geht fast nichts mehr über, das Thermometer steigt rasch bis etwa 340° und von da an destillirt ein gelbes Oel, das nach dem Auskühlen in der Vorlage äufserst zähe, fadenziehend wird.

Von diesem Körper erhält man ungefähr 12 bis 15 pC. des angewandten Phenols. Man entfernt endlich das Thermometer. Die letzten Antheile des Destillats färben sich dunkler, offenbar durch bereits entstehende Zersetzungsproducte; am Schlusse der Destillation tritt noch Wasser auf. In der Retorte bleibt eine poröse Kohle. Die braungefärbten letzten Antheile des Destillats betragen circa 4 bis 5 pC. des verwendeten Phenols.

Die mittlere Partie, als die reinere, wurde nun für sich mit Sodalösung behandelt, worin sie sich nicht allzu leicht

löst, und neuerdings mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nimmt aus der alkalischen Lösung die Hauptmasse des Körpers auf *). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das Oel destillirt. Es ging fast vollständig zwischen 340 und 350° über, war gelblich gefärbt und wurde nach dem Auskühlen wieder zähe. Oefteres Destilliren ist zu vermeiden, da immer ein kleiner Theil sich zersetzt **).

Der Körper besitzt einen schwach aromatischen, an Phenol erinnernden Geruch, löst sich etwas in Wasser; die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid, wie das Phenol.

Er löst sich auch in Kali, in Alkohol und Aether, schwieriger in Ammon. Die wässerige und die ammoniakalische Lösung geben mit Bleizucker einen flockigen Niederschlag.

Salpetersäure, auch verdünnte, greift ihn in der Wärme ziemlich energisch an; es scheidet sich ein braunes Harz aus, das bei längerer Einwirkung verschwindet. Wasser fällt aus der gelben Lösung amorphe gelbe Flocken eines Nitroproductes. Mit Brom in wässeriger Lösung behandelt entsteht keine Trübung.

Die Analysen des Körpers von verschiedener Bereitung ergaben :

	I.	II.
C	77,4	77,2
H	5,5	5,7.

*) Das von Aether nicht Gelöste geht dann aus saurer Lösung in Aether über, ist ebenfalls ein zähflüssiges Oel, aber in zu geringer Quantität zu erhalten, als dafs eine nähere Untersuchung desselben möglich gewesen wäre.

**) Nach mehrwöchentlichem Stehen zeigten sich in dieser zähen Masse Krystallansätze, die von der Oberfläche ausgehend sich gegen die Mitte verbreiteten. Es ist wohl möglich, dafs der Körper nach langer Zeit vollkommen in den krystallinischen Zustand übergeht.

Daraus berechnet sich am Nächsten die Formel $C_{12}H_{10}O_2$, welche verlangt :

C	77,4
H	5,4,

und der Körper wäre demnach als ein Diphenol anzusprechen, freilich mit anderen Eigenschaften begabt, als der isomere Diphenylalkohol, den Griefs durch Behandlung von salpetersaurem Tetrazodiphenyl mit Wasser erhielt. Die meisten Umwandlungs- und Substitutionsproducte aus dem neuen Phenol, durch welche die Formel und nähere Zusammensetzung des Körpers hätte controlirt werden können, sind nicht in Formen zu erhalten, welche Garantieen für ihre Reinheit bieten. Das Nitro- und das Bromproduct sind amorph. Behandelt man das Diphenol mit Fünffach-Chlorphosphor, so entsteht ein chlorhaltiger Körper, unlöslich fast in allen Lösungsmitteln, ebenfalls amorph.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich, und nach dem Behandeln mit Baryumcarbonat erhält man ein lösliches Salz einer Sulfosäure, das aber gummiartig eintrocknet.

Doch ist es mir gelungen, durch Behandlung des Körpers mit der entsprechenden Menge Kalihydrat, wodurch er zu zu einer in der Kälte festen Masse wird, Einschliefsen der so gebildeten Kaliverbindung mit Jodmethyl und etwas Alkohol in Röhren und Erhitzen auf 120 bis 130°, eine Art von Methyläther, ein Dianisol, daraus zu gewinnen. Nach Beendigung der Reaction findet man zwei Schichten in der Röhre, von denen die untere im Wesentlichen eine concentrirte Jodkaliumlösung ist, während die obere das neugebildete Product enthält. Man erwärmt, fügt Kalilauge hinzu und schüttelt mit Aether, der das Dianisol aufnimmt, während etwa noch vorhandenes Diphenol in der alkalischen Flüssigkeit bleibt *).

---

*) Diphenol wird zwar aus seiner Lösung in wässeriger Soda von Aether aufgenommen, nicht aber aus der Lösung in Kalilauge.

Nach dem Verjagen des Aethers, Trocknen und Destilliren erhält man ein ziemlich dünnflüssiges Liquidum von aromatischem Geruch, das beim Rectificiren zwischen 310 und 320° übergeht. Bei der Analyse des Körpers verschiedener Bereitung erhielt man Zahlen, die sich denen, welche die Formel $C_{14}H_{14}O_2$ verlangt, sehr nähern :

	$C_{14}H_{14}O_2$	gefunden I.	II.	III.
C	78,5	78,4	78,3	78,7
H	6,5	6,3	6,4	6,7.

Ueberläfst man das mehrfach destillirte Oel einige Tage der Ruhe, so findet man dasselbe von einem weifsen Krystallpulver durchsetzt, das vornehmlich an den Wänden und am Boden des Glasgefäfses sitzt. Durch kalten Aether, worin das Oel leicht löslich ist, kann man die Krystalle trennen, die als blendend weifse, lockere Masse auf dem Filter bleiben.

Diese Krystalle zeigen unter dem Mikroscope die Form wohl ausgebildeter, wahrscheinlich quadratischer Octaëder, schmelzen bei 146°, sind in Wasser, kaltem Aether und Alkohol unlöslich, etwas löslich in heifsem Aether und gaben bei der Analyse :

C	78,6
H	6,7,

wonach sie ebenfalls nach der Formel $C_{14}H_{14}O_2$ zusammengesetzt erscheinen. Sie müssen als eine Modification des ölförmigen Dianisols betrachtet werden, von der es vorläufig unentschieden ist, ob sie blofs durch längeres Stehen, wie diefs wahrscheinlich beim Diphenol der Fall ist, oder erst bei der Destillation durch intramoleculare Umsetzung entstand.

Das flüssige Dianisol giebt ein amorphes Bromproduct und ein undeutlich krystallisirtes Nitroproduct; das krystallisirte Dianisol auch, wie es scheint, ein amorphes Brom-, aber ein in prachtvollen langen verfilzten Nadeln krystallisirendes Nitroproduct.

Ich beabsichtige, die Untersuchung über das Diphenol und seine Abkömmlinge fortzusetzen.

Wenn man nun versucht, sich Rechenschaft zu geben über die Entstehung der beschriebenen Säuren und des Diphenols bei der Einwirkung von schmelzendem Kali auf gewöhnliches Phenol, so könnte man, wenigstens was die Bildung der Oxybenzoësäuren betrifft, vermuthen, dafs diese nicht dem Phenol, sondern demselben etwa beigemengten Kresol ihre Entstehung verdanken, da, wie ich früher gezeigt habe, jedes Kresol durch schmelzendes Kali in die entsprechende Säure übergeführt wird.

Ich habe deshalb denselben Versuch mit ganz reinem, mehrmals über Kalk destillirtem und rectificirtem Phenol angestellt; eben so mit Phenol, das bereits zweimal mit Aetzkali in der angegebenen Weise verschmolzen war, und das, wie oben beschrieben, aus der ammoniakalischen Lösung neben Diphenol von Aether aufgenommen wurde, das also sicher kein Kresol mehr enthalten konnte; endlich mit chemisch reinem Phenol, das aus Oxybenzoësäure durch Destillation derselben mit Kalk und mehrmaliges Rectificiren erhalten worden war.

In jedem Falle bildeten sich genau dieselben Producte, und es kann somit kein Zweifel darüber bestehen, dafs dieselben wirklich dem Phenol selbst ihre Entstehung verdanken.

Ist diefs nun festgestellt, so scheint mir der Vorgang etwa folgender zu sein.

Ein Theil des Phenols wird unter vollständiger Zerstörung des Benzolringes oxydirt, während ein anderer Theil an einem Punkte eine Lockerung erfährt, etwa durch Austritt von Wasserstoff. Statt dieses Wasserstoffs schiebt sich nun ƟΘΘ hinein, das einem bereits in einzelne Bruchstücke

zerfallenen Phenol entstammt, und das sich noch mit Kalium verbindet, um ein oxybenzoësaures Salz zu liefern.

Die Lockerung erfolgt vornehmlich an der Metastelle, in geringerem Mafse an der Orthostelle, daher sich überwiegend Salicylsäure und wenig Oxybenzoësäure bildet. Leichter noch als die Einschiebung von $\text{C}\Theta\Theta$ geschieht aber in diesem Falle in ein eines Wasserstoffatomes beraubtes Phenolmolecul der Eintritt eines eben solchen Moleculs, und dadurch erklärt sich die gleichzeitige Bildung des Diphenols, das möglicherweise, eben so wie zwei isomere Säuren gebildet wurden, in zwei isomeren Modificationen auftritt *).

Die grofse Menge von unzersetztem Phenol kann wohl zum Theil wirklich unzersetzt geblieben sein; eben so leicht jedoch kann zwar alles Phenol in die Reaction eintreten, aber der Rest $\text{C}_6\text{H}_4\Theta\text{H}$, statt sich mit $\text{C}\Theta\Theta\text{K}$ zu einem oxybenzoësauren Salze oder mit einem gleichen Reste zu Diphenol zu verbinden, von dem in grofsen Mengen auftretenden Wasserstoff einfach wieder in Phenol zurückverwandelt worden sein.

So könnte auf die einfachste Weise der Vorgang bei der Bildung der oben beschriebenen Körper gedeutet werden. Dafs wirklich ein Theil des Phenols bis zu Kohlensäure oxydirt wird, beweist das beim Absättigen der Schmelze mit Schwefelsäure massenhaft auftretende kohlensaure Gas.

Andere Oxydationsproducte konnten in der von Aether ungelösten sauren Flüssigkeit wenigstens nicht in nennenswerther Menge, aufgefunden werden.

Wie man sieht, ist der Vorgang ein ganz ähnlicher, wie bei der Bildung von Benzoësäure und Phtalsäure aus Benzol,

---

*) Vielleicht ist der aus Sodalösung nicht durch Aether ausziehbare Körper, der, wie bemerkt, seiner geringen Quantität wegen nicht untersucht werden konnte, ein zweites isomeres Diphenol.

den wir durch die schöne Arbeit von Carius kennen gelernt haben. Carius hat bekanntlich die Entstehung der Benzoësäure durch Einwirkung von Ameisensäure auf Benzol erklärt. Er hat die Ameisensäure auch als wirklich gebildet nachgewiesen.

Es ist natürlich die Entstehung von Oxybenzoësäure und Salicylsäure auch mit Hülfe einer gebildeten Ameisensäure zu erklären; da ich aber dieselbe nicht als solche auffinden konnte, da Phenol bei Gegenwart von Natrium durch Kohlensäure in Salicylsäure übergeführt wird, und da endlich auch durch die erstgegebene Erklärung die Bildung von Diphenol veranschaulicht wird, so habe ich ihr in diesem Falle den Vorzug gegeben. Wie schon bemerkt, werden diese Untersuchungen in meinem Laboratorium fortgesetzt.

Innsbruck, im Juli 1870.

---

9. Ueber Bromphenolsulfosäuren;

von *Carl Senhofer.*

Substitutionsproducte der Sulfosäuren des Phenols sind bis jetzt nicht häufig dargestellt worden. Schmitt erhielt eine Dibromphenolsulfosäure durch Zersetzung der Diazodibrombenzolsulfosäure mit Wasser, hat aber nur ein Barytsalz derselben beschrieben. Kekulé stellte durch Behandlung von Nitrophenol mit rauchender Schwefelsäure eine Nitrophenolsulfosäure dar. Dieselbe Säure erhielten Kolbe und Gauhe durch Behandlung von phenolparasulfosaurem Kali mit Salpeter- und Schwefelsäure, während sie durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf dasselbe Kalisalz zu einer Dichlorphenolsulfosäure gelangten. Baehr-

Predari hat dann später aus Chlorphenol und Schwefelsäure verschiedene Monochlorphenolsulfosäuren erhalten.

In der Absicht, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, habe ich versucht, Brom auf Phenolsulfosäuren resp. auf ihre Kalisalze einwirken zu lassen, und habe dadurch mehrere Körper erhalten, deren Darstellung und Eigenschaften ich im Folgenden beschreiben will.

Als Ausgangspunkt dienten mit möglichster Sorgfalt dargestelltes phenolpara- und phenolmetasulfosaures Kali.

I. *Bromsubstitutionsproducte aus Phenolparasulfosäure.*

Löst man phenolparasulfosaures Kali in Wasser und giebt unter beständigem Umrühren tropfenweise so viel Brom hinzu, bis auf ein Molecul des Salzes ein Molecul Brom verbraucht ist, so verschwindet das eingeträufelte Brom fast augenblicklich. Verwendet man eine ziemlich concentrirte Lösung des Kalisalzes, so tritt eine deutliche Erhöhung der Temperatur ein; war die Lösung stark verdünnt, so ist die Wärmezunahme kaum bemerklich; im ersteren Falle scheidet sich gleich nach dem Erkalten, im letzteren erst nach dem Einengen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein weifser Krystallbrei aus, der jedesmal abfiltrirt und zwischen Leinwand abgeprefst wurde. Durch Eindampfen des Filtrates wurden neue Mengen des Körpers erhalten, und diefs daher so oft wiederholt, als die jedesmal abgeprefste Substanz unter dem Mikroscop mit den früheren Krystallisationen sich als gleich erwies.

Die letzte Mutterlauge wurde einstweilen beiseite gestellt, alle Krystallisationen vereinigt und durch 5 bis 6 maliges Umkrystallisiren von den verunreinigenden Beimengungen befreit.

Die ersten drei Krystallisationen bestanden aus feinen Nadeln, die vierte aus warzenförmig vereinigten Körnern.

Bei der fünften Krystallisation waren deutlich zweierlei Krystallformen bemerkbar, nämlich kleine Blättchen und lange Nadeln, welch letztere concentrisch gruppirt waren. Nach der mechanischen Trennung gingen beim Umkrystallisiren alle diese verschiedenen Formen wechselseitig so in einander über, dafs man daraus schon einen Schlufs auf die Identität der Substanz ziehen konnte, was auch später die Analyse bestätigte.

Zur Darstellung der freien Säure löst man das Kalisalz in Wasser und fällt es mit Bleiessig, wascht Anfangs den Niederschlag durch Decantiren, dann auf dem Filter heifs aus. Der mit kochendem Wasser angerührte Niederschlag wird im Wasserbade mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelblei durch Filtration entfernt und die durchgelaufene Flüssigkeit Anfangs auf dem Wasserbade abgedampft, bis sie den Geruch nach Bromphenol zu verbreiten beginnt, dann im Vacuum über Schwefelsäure sich selbst überlassen.

Die freie Säure stellt so einen noch etwas feuchten Krystallbrei dar, der noch aschenhaltig ist. Man befreit dieselbe aber davon bis auf Spuren, indem man die Substanz in wasserfreien Aether aufnimmt und denselben nach längerem Stehen vom ungelösten Rückstande abzieht. Nach dem Verjagen des Aethers erhält man durch Umkrystallisiren aus Wasser und Abpressen die freie Säure in kleinen rectangulären Tafeln, die an der Luft nicht vollkommen trocknen. Mit Eisenchlorid giebt sie eine schwach violette Reaction, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron verschwindet; durch basisch-essigsaures Blei wird sie gefällt, nicht durch neutrales; mit Salpetersäure erwärmt scheidet sich unter Bildung von Bromwasserstoff und Schwefelsäure ein gelber Körper aus, der unter dem Mikroscope deutlich rhombische Tafeln erkennen läfst.

In Wasser und Alkohol ist die Säure sehr leicht löslich, schwerer in Aether, weshalb letzterer aus wässeriger Lösung kaum Spuren aufnimmt.

Das Trocknen der Säure erfordert einige Vorsicht, da sie nur schwierig das Wasser abgiebt, ohne sich dabei theilweise zu zersetzen. Man trocknet sie unter sehr langsamer Steigerung der Temperatur bei 100 bis 105°.

Die Analyse ergab :

0,2904 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,2327 Kohlensäure und 0,0371 Wasser.

0,449 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,5062 Bromsilber und 0,3142 schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen entsprechen einer Dibromphenolsulfosäure, welche verlangt :

	$C_6H_4Br_2SO_4$	gefunden
C	21,68	21,87
H	1,2	1,42
Br	48,2	47,97
S	9,64	9,62.

Eine Bestimmung des Krystallwassers führte zu keinem genügenden Resultate, da die Substanz schwer lufttrocken zu erhalten ist.

Es liegt daher der bemerkenswerthe Fall vor, dafs sich vornehmlich leicht eine zweifach-bromirte Säure bildet, während doch das zur Reaction verwendete Brom nur für ein Monobromproduct berechnet war. Damit in Uebereinstimmung erhielten Kolbe und Gauhe auch eine zweifach-gechlorte Säure.

Neutrales Kalisalz. Zur Analyse wurde das oben erwähnte Salz, das zur Darstellung der freien Säure diente, verwendet; es entspricht der Formel $C_6H_3Br_2SO_4K$.

I. 0,3359 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,2421 Kohlensäure und 0,0342 Wasser.

II. 0,5253 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,5344 Bromsilber und 0,342 schwefelsauren Baryt.

III. 0,2751 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,0656 schwefelsaures Kali.

	$C_6H_3Br_2SO_4K$ berechnet	gefunden
C	19,46	19,65
H	0,81	1,13
Br	43,24	43,28
S	8,65	8,94
K	10,54	10,61

Wie schon früher erwähnt krystallisirt das besprochene Salz in zweierlei Formen. Als Blättchen enthält es kein Krystallwasser. In seiner zweiten Gestalt als concentrische Nadeln verliert es bei 140° getrocknet 4,87 pC. Wasser.

Die Formel $C_6H_3Br_2SO_4K + H_2O$ fordert 4,64 pC.

Die wässerige Lösung des Salzes reagirt schwach sauer.

Das basische Kalisalz wird aus dem neutralen dadurch erhalten, dafs man zur kochenden Lösung des letzteren so lange kohlensaures Kali zugiebt, bis die Flüssigkeit genau neutral geworden ist. Nachdem man diese stark concentrirt hat, krystallisirt das Salz aus, das nun abgeprefst, nochmals gelöst und sich selbst überlassen wurde. Nach längerem Stehen erhält man Krystalle und zwar gelbliche Blättchen, die stark in die Länge gezogen erscheinen. Der Kaligehalt entspricht annähernd der Formel $C_6H_2Br_2SO_4K_2$; es ist also ein Salz, worin auch der Wasserstoff des Hydroxyls durch Kalium ersetzt ist. Ein kleiner Gehalt an neutralem Salz mag den etwas zu kleinen Kaliumgehalt erklären. Gefunden 17,64 pC., berechnet 19,12 pC. Kalium. — Der Wasserverlust des lufttrockenen Salzes betrug bei 140° in Procenten 8,24; für $C_6H_2Br_2SO_4K_2 + 2H_2O$ berechnet sich 8,11.

Neutrales Barytsalz. Versetzt man eine concentrirte Lösung des neutralen Kalisalzes noch heifs mit Chlorbaryum, so entsteht ein weifser krystallinischer Niederschlag, der durch Abpressen von der Flüssigkeit möglichst befreit wird. Zwei-

bis dreimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser genügt, um das Barytsalz rein in feinen Nadeln zu erhalten. Durch langes Liegen an der Luft werden sie opak.

0,3277 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,0945 schwefelsauren Baryt = 16,95 pC. Baryum; die Formel $2(C_6H_2Br_2SO_4)Ba$ verlangt 17,17 pC.

Die lufttrockene Substanz gab bei 150° getrocknet 8,06 pC. Wasser; 8,26 pC. entspricht der Formel $2(C_6H_2Br_2SO_4)Ba + 2H_2O$ *).

Basisches Barytsalz. Zur Darstellung dieses Salzes benutzt man das neutrale Barytsalz; solches wird in Wasser aufgenommen und bei 100° mit einer Lösung von Aetzbaryt bis zur neutralen Reaction behandelt, darauf filtrirt man heifs, engt die Flüssigkeit etwas ein und überläfst sie der Krystallisation. Es schiefsen dabei lange Nadeln an, die durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht vollkommen zu reinigen sind. Sie zeichnen sich durch eine besondere Krystallisationsfähigkeit aus, so dafs man aus geringen Quantitäten der Substanz leicht starke Nadeln von mehreren Linien Länge erhält, die sich durch scharf ausgebildete Kanten auszeichnen. Diese Verbindung ist leichter löslich als das ziemlich schwerlösliche neutrale Salz der gleichen Säure. — Zur Bestimmung des Baryumgehaltes diente durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtes Salz. Die getrocknete Verbindung gab 29,31 pC. Baryum; berechnet nach der Formel $C_6H_2Br_2SO_4Ba$ 29,34 pC. Lufttrocken hat es die Formel $C_6H_2Br_2SO_4Ba + 4H_2O$, da es bei 160° getrocknet 13,16 pC. Wasser verliert; die Formel verlangt 13,36 pC.

---

*) Dieses Salz könnte möglicherweise identisch sein mit dem von Schmitt (diese Annalen CXX, 161) aus seiner Bibromphenolsulfosäure erhaltenen. Die wenigen Angaben von Schmitt widersprechen dem nicht; doch müfste eine genaue vergleichende Untersuchung beider Verbindungen vorgenommen werden, um endgültig darüber zu entscheiden. Der dort angegebene theoretische Baryumgehalt ist übrigens nicht richtig, statt 16,2 pC. Baryum soll es wohl heifsen 17,2 pC.

Das *Cadmiumsalz* erhält man leicht durch Auflösen von kohlensaurem Cadmium in der freien Säure. Die filtrirte Lösung wurde, da sie etwas gefärbt war, mit Thierkohle gekocht, nochmals filtrirt und auf dem Wasserbade stark eingedampft. Es schiefsen concentrische Nadeln an, etwas gelblich gefärbt, deren Cadmiumgehalt einem Gemisch von neutralem und basischem Salze entspricht.

Das *Bleisalz* wurde durch Fällung des neutralen Kalisalzes mit basisch-essigsaurem Blei erhalten. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt der Niederschlag ein undeutlich krystallinisches Pulver dar. Bei der Analyse zeigte es einen Bleigehalt von 57,62 pC. Es ist also ein Gemisch basischer Salze.

Beim Eindampfen der Mutterlauge, aus der das dibromphenolparasulfosaure Kali erhalten worden war, schieden sich zweimal nach einander kleine Quantitäten gelbbrauner Krystalle aus, die sich durch ihren Habitus wesentlich von den früheren unterschieden. Sie wurden daher für sich behandelt. Ihre wässerige gefärbte Lösung wurde mit Thierkohle gekocht, des Filtrat eingeengt und der Krystallisation überlassen. Aus den zuerst anschiefsenden Krystallen erhielt man, nach dem Abpressen und nochmaligem Lösen, bei längerem Stehen schwach gelbgefärbte vierseitige abgestutzte Prismen. Sie wurden getrocknet und analysirt.

I. 0,311 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,2832 Kohlensäure und 0,0437 Wasser.

II. 0,3589 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,2302 Bromsilber und 0,295 schwefelsauren Baryt.

III. 0,5175 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,153 schwefelsaures Kali.

Die Krystalle sind daher das Kalisalz einer einfach-gebromten Säure.

	$C_6H_4BrSO_4K$ berechnet	gefunden
C	24,74	24,83
H	1,37	1,56
Br	27,49	27,29
S	11,0	11,29
K	13,4	13,26.

Mit Eisenchlorid giebt dieses Salz eine schwach violette Färbung, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron verschwindet; es fällt mit Bleiessig. Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt und dann verdünnt scheiden sich beim Erkalten lange schwerlösliche Nadeln aus; die Flüssigkeit enthält Bromwasserstoff.

Die Ausbeute an diesem Salze war ziemlich klein gewesen, und da ich beabsichtigte, mir noch eine neue Quantität desselben herzustellen, so verschmolz ich den Rest mit Aetzkali. Die zweite Darstellung aber hatte so wenig dieses einfach-gebromten Salzes gegeben, dafs es nicht gelang, solches durch wiederholtes Umkrystallisiren zu reinigen und dann daraus die freie Säure darzustellen.

Die Schmelze mit Aetzkali wurde nach dem Ansäuren mit Aether geschüttelt. Der abgezogene Aether hinterliefs beim Abdestilliren eine braune krystallinische Substanz, die nach dem Kochen mit Thierkohle und Auskrystallisiren unter der Luftpumpe etwas lichter geworden war. Sie zeigte unter dem Mikroscope gekreuzte Nadeln. Mit Eisenchlorid gab sie eine violette Reaction. Zu einer Analyse reichte die Quantität nicht aus.

Die Mutterlaugen dieses einfach-gebromten Salzes werden dicklich, zeigen geringe Krystallansätze mehr, die zum Theil aus Bromkalium bestanden. Beim weiteren Concentriren entwickelt sich Bromwasserstoff in grofsen Quantitäten. Sie müssen der Reaction nach aufser Bromwasserstoff und Bromkalium noch freie Sulfosäure enthalten.

II. Bromsubstitutionsproducte aus Phenolmetasulfosäure.

Das Kalisalz der Phenolmetasulfosäure wurde in ganz gleicher Weise mit 1 Molecul Brom behandelt, wie das der Parasäure; ebenso waren die Producte, die erhalten wurden, im Wesentlichen ganz analog. Die wässerige Lösung des Salzesmit Brom versetzt wurde schon während der Operation trübe und allmälig schieden sich gelbe Krystallmassen aus. Nach einigen Stunden wurde abfiltrirt und der feste Rückstand abgeprefst. Die Mutterlaugen gaben abgedampft wieder Krystalle, die diefsmal weniger gefärbt waren. Dieselben wurden wieder getrennt und durch weiteres Einengen der Flüssigkeit eine dritte Partie dieses Körpers erhalten.

Die vierte Krystallisation zeigte andere Formen, daher solche sammt den Mutterlaugen einer eigenen Behandlung unterzogen wurden.

Die drei zuerst abgeschiedenen Partien wurden vereinigt und darauf versucht, sie in Wasser zu lösen. Der gröfste Theil löst sich in warmem Wasser ziemlich leicht, es bleibt aber selbst beim Kochen eine geringe Menge eines unlöslichen Rückstandes am Boden des Gefäfses.

Dieser unlösliche Rückstand schmilzt unter 100°, erstarrt wieder krystallinisch, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in kleinen Krystallen aus, die von selbst sublimiren und sich als feine Nadeln auf der Oberfläche der Masse absetzen.

Bei verschiedenen Bereitungen wurde der Körper nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. Er ist im Wesentlichen ein Gemisch von mehrfach-gebromten Benzolen und verdankt seine Entstehung einer secundären Reaction. Seine Menge ist, wie schon erwähnt, sehr unbedeutend.

Die wässerige Lösung giebt etwas abgedampft beim Erkalten zweierlei Krystalle, seidenglänzende Blättchen und feine Nadeln. Beide Formen wurden theils mechanisch, theils

durch Krystallisation annähernd getrennt, auf ihren Kaligehalt untersucht. Er zeigte sich bei beiden gleich grofs.

Bei öfterem Umkrystallisiren verschwanden die Krystallblättchen immer mehr und mehr. Die Analyse zeigte, dafs das Salz wieder einer zweimal-gebromten Säure entsprach. Um die freie Säure zu erhalten wurde die wässerige Lösung mit Bleizucker gefällt. Nachdem der Niederschlag gut ausgewaschen ist, wird er in kochendem Wasser vertheilt und ein Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, indem man dabei Sorge trägt, dafs die Flüssigkeit nicht erkaltet. Das Schwefelblei wird durch das Filter entfernt und das Filtrat vorsichtig zuerst auf dem Wasserbade, dann unter der Luftpumpe eingeengt, bis eine zähflüssige braune, mit Krystallen durchsetzte Masse zurückbleibt. Diese wurde zur weiteren Reinigung in Aether, der dabei violett wird, aufgenommen, wobei ein kleiner Theil ungelöst bleibt, den man durch den Scheidetrichter entfernt. Beim Verdunsten des Aethers, das Anfangs an freier Luft, später im Vacuum geschah, setzten sich an den Wänden der Schale concentrische Nadeln an; die Hauptmasse war an der Oberfläche rothbraun, am Bruche aber vollkommen weifs, und liefs mit freiem Auge keine einzelnen Krystalle erkennen.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser, in dem sie zerfliefst, wurde ihr Aussehen nicht geändert. Zum Unterschiede von dem ihr entsprechenden Bromsubstitutionsproduct der Phenolparasulfosäure bildet diese Säure schon mit Bleizucker ein unlösliches Salz. Mit Eisenchlorid färbt sie sich intensiv violett; diese Färbung entsteht auch in der ätherischen Lösung. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron verschwindet die violette Farbe, nachdem sie zuerst schmutzig-roth geworden.

Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt erhält man aus ihr in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle; die Flüssigkeit wird dabei gelb.

Die Substanz ist äufserst hygroscopisch, in wenigen Minuten zerfliefst sie an der Luft gänzlich; eine Krystallwasserbestimmung war daher nicht möglich.

Zur Analyse wurde sie im Vacuum bei 100° getrocknet, wobei sie schon, obwohl ohne merkliche Gewichtsabnahme, den Geruch nach Bromphenol verbreitete.

So getrocknet schmilzt sie bei 118 bis 120°.

I. 0,324 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,2545 Kohlensäure und 0,0496 Wasser.

II. 0,4377 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,4939 Bromsilber und 0,3021 schwefelsauren Baryt.

	$C_6H_4Br_2SO_4$ berechnet	gefunden
C	21,68	21,42
H	1,2	1,7
Br	48,29	48,02
S	9,64	9,48.

Wie die Analyse zeigt hatte die Substanz noch etwas Wasser zurück behalten oder wieder angezogen. Zur Controle wurde *das neutrale Kalisalz*, aus dem die freie Säure dargestellt worden war, analysirt. Es bildet feine zerbrechliche Nadeln, die durch oftmaliges Umkrystallisiren ihre gelbe Farbe ganz verloren hatten. Nur unter dem Mikroscope war noch eine kleine Beimengung von den früher erwähnten Blättchen zu erkennen. Das Salz krystallisirt, wie es scheint, ohne Krystallwasser.

I. 0,3118 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,2205 Kohlensäure und 0,0301 Wasser.

II. 0,513 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,5236 Bromsilber und 0,3265 schwefelsauren Baryt.

III. 0,5014 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,1183 schwefelsaures Kali.

	$C_6H_3Br_2SO_4K$ berechnet	gefunden
C	19,46	19,29
H	0,81	1,07
Br	43,24	43,44
S	8,65	8,74
K	10,54	10,58.

Aus dieser Verbindung erhält man *das basische Kalisalz*, in dem auch der Wasserstoff des Hydroxyls durch Kalium ersetzt ist, durch genaue Neutralisation der schwach sauer reagirenden Lösung mit kohlensaurem Kali. Es wird die Flüssigkeit dabei gelb gefärbt. Das gebildete Salz ist so leicht löslich in Wasser, dafs sich erst kurz vor dem Eintrocknen der Flüssigkeit Krystallmassen ausscheiden. In langen glänzenden Blättchen aber erhält man den Körper, wenn man ihn nach dem Trocknen in wenig verdünntem Alkohol heifs auflöst und sich selbst überläfst. Auf dem Filter werden die Krystalle schnell opak. Sie enthielten 18,94 pC. Kalium. Aus der Formel $C_6H_2Br_2SO_4K_2$ berechnen sich 19,14 pC.

Das neutrale Barytsalz erhält man aus dem entsprechenden Kalisalz durch Behandlung mit einer Lösung von Chlorbaryum. Es fällt dabei ein krystallinischer Niederschlag heraus, der abgeprefst und einigemal aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Er stellt schwerlösliche weifse Blättchen dar, die kein Krystallwasser enthalten.

Statt der aus der Formel $2(C_6H_3Br_2SO_4)Ba$ berechneten 17,17 pC. Baryum enthielt das Salz 17,45 pC.; es hatte sich also bei der Darstellung ein wenig des gleich zu beschreibenden basischen Salzes gebildet.

Basisches Barytsalz. Die wässerige Lösung der freien Säure giebt beim Kochen unter Zusatz von Barytwasser bis zur neutralen Reaction ein weifses ziemlich lockeres Pulver, das aus kleinen Krystallen besteht. Nach dem Auswaschen und Trocknen betrug der Baryumgehalt desselben 29,02 pC. Für die Formel $C_6H_2Br_2SO_4Ba$ berechnen sich 29,33 pC.

Das *Cadmiumsalz* bildet sich leicht beim Auflösen von kohlensaurem Cadmium in der freien Säure bei Siedehitze. Durch das Verdunsten der filtrirten Lösung scheidet sich das Salz aus als undeutliche gelbe Blättchen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das getrocknete Salz gab 24,2 pC. Cadmium; berechnet 25,3. Lufttrocken hat es die Formel $C_6H_2Br_2SO_4Cd + 1^1/_2 H_2O$.

Das *Bleisalz* entsteht durch Behandlung des neutralen Kalisalzes mit neutralem essigsaurem Blei. Der gebildete Niederschlag ist nach dem Auswaschen und Trocknen ein weifses lockeres Pulver.

Es enthielt 38,84 pC. Blei; die Formel $C_6H_2Br_2SO_4Pb$ verlangt 38,41 pC.

Die vierte und fünfte Krystallisation aus der Mutterlauge, welche in den früheren Krystallisationen die Kalisalze zweifach-gebromter Säuren gegeben hatte, bestanden aus conisch zugespitzten Nadeln. Sie waren von dunkelbrauner Farbe und konnten durch Kochen mit Thierkohle nicht vollständig entfärbt werden. Das dunkle Braun hatte sich dabei in ein lichtes Roth verwandelt.

Durch Fällen mit essigsaurem Blei, Behandeln des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit im Vacuum erhielt man die Säure als bräunliche krystallinische Masse. Um den Aschengehalt, den sie noch zeigte, zu entfernen, wurde sie in Aether aufgenommen, der darin unlösliche Rückstand entfernt und der Aether wieder verdunstet. Aus Wasser krystallisirte die freie Säure jetzt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure als eine schwach röthlich gefärbte Masse, die sehr hygroscopisch war und nur annäherungsweise ohne Zersetzung getrocknet werden konnte. Bei der Analyse zeigte sich der Wasserstoffgehalt etwas zu hoch; doch gaben die Kohlenstoff-, Brom- und Schwefelbestimmungen Zahlen, die sich denen, welche die Formel $C_6H_5BrSO_4$ verlangt, sehr nähern.

Die Analyse des *Kalisalzes* bestätigte diese Formel.

I. 0,3189 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,287 Kohlensäure und 0,0442 Wasser.

II. 0,342 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,2172 Bromsilber und 0,2811 schwefelsauren Baryt.

III. 0,481 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,1428 schwefelsaures Kali.

	$C_6H_4BrSO_4K$ berechnet	gefunden
C	24,74	24,93
H	1,37	1,56
Br	27,49	27,02
S	11,0	11,29
K	13,4	13,31.

Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser.

Es war also auch hier das einfach-gebromte Product nur in ganz geringer Menge gebildet worden.

Das *Barytsalz* bildet sich durch Lösen von kohlensaurem Baryt in der freien Säure. Nach dem Filtriren und Abdampfen scheiden sich aus der Flüssigkeit gelbe Krystalle aus. Das Salz ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und hat kein Krystallwasser. Es enthielt 21,77 pC. Baryum; die Formel $2(C_6H_4BrSO_4)Ba$ verlangt 21,31 pC.

Kupfersalz. Dieses erhält man durch Lösen von Kupferoxydhydrat in der freien Säure. Nach dem Filtriren hat die Flüssigkeit eine gelbgrüne Färbung; beim Verdunsten unter der Luftpumpe hinterbleibt ein in Wasser sehr leicht löslicher brauner Körper, der unter dem Mikroscope dendritenartig verwachsene Nadeln erkennen läfst. Das Salz zeigte 11,47 pC. Kupfergehalt; die Formel $2(C_6H_4BrSO_4)Cu$ verlangt 11,14 pC.

Einen Rest des Kalisalzes zersetzte ich mit schmelzendem Kali; es wurde daraus ein Körper erhalten, der in Krystallform, Eisenreaction u. s. w. mit dem aus Monobromphenolparasulfosäure auf gleiche Weise dargestellten übereinstimmt. Man könnte daraus schliefsen, dafs in beiden Säuren das Brom und der Schwefelsäurerest dieselben Wasserstoffe des Phenols abwechselnd ersetzen.

Wenn ich eine Methode zur ergiebigeren Darstellung der einen oder anderen Monobromsäure gefunden haben werde, beabsichtige ich auch das durch Aetzkali in der Hitze daraus entstehende Product näher zu studiren.

Die letzten Mutterlaugen verhielten sich ganz ähnlich wie die des Parasalzes; nur hatte sich in Folge einer secundären Reaction auch etwas schwefelsaures Kali gebildet.

---

10. Vorläufige Notiz über einige Derivate der Gallussäure;

von *O. Rembold.*

Wenn man, nach dem Vorgange von J. Löwe, um Ellagsäure zu gewinnen Gallussäure mit Arsensäure (2 : 1) bei 120° behandelt, das erhaltene Product mit Wasser auswascht und den in Wasser unlöslichen Antheil (hauptsächlich aus Ellagsäure bestehend) einer Hydrürung mit Natriumamalgam unterwirft, so erhält man aus dem ätherischen Extract der angesäuerten und filtrirten Flüssigkeit mehrere, durch ihre Löslichkeit in Wasser verschiedene Körper.

Am Constantesten gewinnt man einen blafsgelben, mit einem Stich in's Grünliche versehenen, in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirenden seideglänzenden Körper. Derselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich, giebt mit Chlorkalk eine schmutzig-violette, dann bräunlich werdende, schliefslich nahezu verschwindende Farbenreaction. Mit Eisenchlorid färbt er sich blaugrün, später grün, auf Zusatz von Sodalösung mifsfarbig grünlich-braun. Mit Ammoniak wird er bräunlich, mit Silbernitrat braunschwarz, von reducirtem Silber, mit Salpetersäure gelblich, beim Erhitzen dunkler. Bromwasser erzeugt keine Trübung. Von concentrirter Schwefel-

säure wird die Substanz unter theilweiser Lösung gelb gefärbt; ein Körnchen mit Braunstein und concentrirter Schwefelsäure verrieben giebt eine schön purpurrothe Färbung. Der Körper ist eine äufserst schwache Säure.

Mehrere unter einander stimmende Elementaranalysen ergaben im Mittel in Procenten C = 57,7, H = 3,4, und diefs entspricht am Nächsten der Formel $C_{14}H_{10}O_7$, welche C = 57,9, H = 3,4 verlangt. Die Salze der alkalischen Erden oxydiren sich rasch an der Luft. Doch scheint der Körper ein krystallinisch werdendes Barytsalz zu liefern, wenn er im Wasserstoffstrom mit kohlensaurem Baryt behandelt wird.

Seltener als die eben angeführte erhält man eine ebenfalls in Wasser sehr schwer lösliche krystallinische farblose Substanz, welche eine rothe Farbenreaction mit Eisenchlorid giebt. Die geringe Menge, in der dieselbe gewonnen wurde, gestattete nicht, die Formel derselben mit Sicherheit festzustellen; die gefundenen Zahlen: C = 50,9, H = 3,5, passen sich am Nächsten der Formel $C_{12}H_{10}O_8$ an. Auch diese Verbindung reagirt nur sehr schwach sauer. — Die in Wasser leichter löslichen Bestandtheile des ätherischen Extractes besitzen eine deutlichere saure Reaction auf Lackmuspapier, insbesondere konnte daraus ein in gekreuzten Blättchen krystallisirender Körper mit blaugrüner Eisenreaction abgeschieden werden. Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Körper beschäftigt.

Ueber das Octylglycol und das Octylchlorhydrin;

von *P. de Clermont* *).

Einwirkung der Salpetersäure auf das Octylglycol. — Die Salpetersäure mit mehr als 4 Aeq. Wasser wirkt in der Kälte nicht ein, aber bei dem Sieden findet Entwickelung von Stickoxyd und von Kohlensäure statt. Läfst man das Sieden etwa 10 Stunden lang andauern, so erhält man eine saure Flüssigkeit, auf welcher eine ölige Substanz aufschwimmt; die Flüssigkeit giebt bei dem Eindampfen im Wasserbad eine schöne Krystallisation von Oxalsäure. Durch Auspressen dieser Krystalle zwischen Fliefspapier, Lösen derselben in Wasser und Zusatz von salpetersaurem Silber zu der genau mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit wurde ein weifser Niederschlag erhalten, welcher ausgewaschen und bei 100° getrocknet die Eigenschaft des oxalsauren Silbers zeigte, stärker erhitzt zu verpuffen, und bei der Analyse die entsprechende Zusammensetzung ergab :

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff		7,76	C_2	7,89
Wasserstoff		0,20		
Sauerstoff		—	O_4	21,05
Silber	70,01	69,53	Ag_2	71,06
				100,00.

Die auf der sauren Flüssigkeit schwimmende ölige Substanz löste sich bei der Behandlung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron theilweise; der sich nicht lösende Theil war unangegriffen gebliebenes Glycol. Die Lösung wurde

---

*) Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., XIII, 404. Vgl. die frühere Mittheilung in diesen Annalen Suppl.-Bd. III, 254.

zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; es schied sich ein gegen 230° siedendes Oel aus, welches durch Erkalten auf — 10° nicht zum Erstarrren gebracht werden konnte. Es löste sich bei dem Kochen mit überschüssigem Barytwasser; durch die Lösung wurde zur Ausfällung des überschüssigen Baryts ein Strom von Kohlensäure geleitet, die in Lösung gebliebene Kohlensäure verjagt, die Flüssigkeit filtrirt und zur Trockne eingedampft. Das in dieser Art erhaltene Baryumsalz ergab 22,95 pC. Baryum. Die darin enthaltene Säure war nicht Korksäure, welche fest ist; dieselbe hätte sich gemäfs der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_8H_{16}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + O_4 = \left.\begin{matrix}C_8H_{12}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + H_4O_2$$

bilden können. Sie ist auch nicht Caprylsäure, welche bei 10° erstarrt und deren Baryumsalz 32,38 pC. Baryum enthält. Es dürfte somit schwer sein, über die Constitution der entstandenen Säure Etwas zu sagen, welche letztere nicht in genügender Menge erhalten werden konnte, um eine gröfsere Zahl von Versuchen mit ihr anzustellen.

Bei einer anderen Oxydation des Octylglycols mittelst Salpetersäure, wobei die Einwirkung nicht so weit getrieben wurde, liefs sich von der Oxalsäure eine andere feste und krystallinische Säure trennen, deren Baryumsalz gegen 120° schmilzt und bei noch höherer Temperatur mit leuchtender Flamme unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes verbrennt; da die Menge dieser Säure nicht eine zur Vornahme einer eingehenderen Untersuchung genügende war, mufste ich mich auf zwei Baryumbestimmungen beschränken, welche 38,85 und 38,68 pC. Baryum ergaben. Auch diese Zahlen entsprechen nicht der Zusammensetzung des korksauren Baryums, und es läfst sich bezüglich der Constitution dieser Säure keine bestimmtere Schlufsfolgerung ziehen.

Die Untersuchung der Producte der Oxydation des Octylglycols führt nicht zu so präcisen Resultaten, dafs sich daraus entscheiden liefse, welcher Klasse von Glycolen das Octylglycol angehört; da dasselbe jedoch keine Säure mit einer eben so grofsen Anzahl von Kohlenstoffatomen giebt und es eher sich zu Verbindungen, die an Kohlenstoff ärmer sind, zu spalten scheint, so kann man glauben, dafs seine Structur nicht eine so einfache sei, wie die der unteren Glycole der fetten Reihe.

Chlorhydrin des Octylglycols. — Es ist schon in der früheren Mittheilung, auf welche oben verwiesen wurde, die Einwirkung einer nach Carius' Angaben bereiteten Lösung von unterchloriger Säure auf das Octylen besprochen worden. Ich mache hier einige weitere, auf diesen Gegenstand bezügliche Angaben.

Bei Anwendung von Lösungen, welche 2 bis 3 pC. unterchloriger Säure enthielten, liefs sich das Chlorhydrin des Octylglycols nicht erhalten, da die Flüssigkeiten allzu concentrirte waren; es findet unter diesen Umständen aufser der Addition der unterchlorigen Säure zu dem Kohlenwasserstoff auch Oxydation und Chlorirung statt. Durch fractionirte Destillation wurde ein bei 206 bis 208° siedendes Product abgeschieden, dessen Zusammensetzung die des *Heptylchlorhydrins* ist; dasselbe ist eine farblose, leicht bewegliche, aromatisch riechende, brennend schmeckende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, mit rufsender grüngesäumter Flamme brennende Flüssigkeit. Es war zuerst eine bei 202 bis 208° siedende Flüssigkeit erhalten worden, welche bei der Analyse die unter I. angeführten Zahlen ergab; bei nochmaliger Fractionirung derselben wurde eine Flüssigkeit von dem specifischen Gewichte 1,014 bei 0° und 1,001 bei 14° erhalten, welche die unter II. angeführten, der

Zusammensetzung des Chlorhydrins des Heptylalkohols noch näher entprechenden Zahlen ergab.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	55,50	55,65	C_7	55,81
Wasserstoff	9,66	9,81	H_{15}	9,96
Chlor	—	—	Cl	23,60
Sauerstoff	—	—	O	10,63
				100,00.

Durch Bestimmung des Chlorgehaltes in mehreren Fractionen der oberhalb des Siedepunktes des Heptylchlorhydrins siedenden Flüssigkeit wurde festgestellt, dafs dieselben mehr Chlor enthielten, als der Zusammensetzung des Heptylchlorhydrins und der des Octyldichlorhydrins entspricht.

Es scheint somit, dafs bei Anwendung einer 2 bis 3 pC. Säure enthaltenden Lösung von unterchloriger Säure kein Octylchlorhydrin gebildet wird.

Angesichts eines solchen Resultates wurden verdünntere, nur $^3/_4$ pC. unterchlorige Säure enthaltende Lösungen versucht. Es wurde auf diese Art eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche zur Verjagung des darin enthaltenen überschüssigen und unangegriffen gebliebenen Octylens unter Durchleiten eines raschen Stromes von Kohlensäure im Oelbad auf 125⁰ erhitzt wurde. Die rückständig bleibende Flüssigkeit ergab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_{16}\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}$ führen :

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff	58,53	C_8	58,35
Wasserstoff	10,20	H_{17}	10,33
Chlor	—	Cl	21,58
Sauerstoff	—	O	9,74
			100,00.

Das Octylchlorhydrin wurde also unter diesen Umständen erhalten. Es bildet eine leichtbewegliche, schwach gelbliche Flüssigkeit, welche einen campherartigen aromatischen Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist, und mit einer rufsenden hellen weifsen grüngesäumten Flamme brennt. Es siedet nicht ohne Zersetzung; sein specifisches Gewicht ist = 1,003 bei 0° und = 0,987 bei 31°.

Erhitzt man dieses Chlorhydrin in geschlossenem Gefäfse mit Aetzali in Stücken und ein wenig Wasser auf 180°, so giebt es eine gegen 145° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung sich der des *Octylenoxyds* *) nähert :

Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	72,89	C_8	75,00
Wasserstoff	11,68	H_{16}	12,50
Sauerstoff	—	O	12,50
			100,00.

Folgende Gleichung erklärt diese Reaction :

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{16} \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} + KHO = KCl + C_8H_{16}O + H_2O.$$

Das Octylenoxyd ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch und dem specifischen Gewichte 0,831 bei 15°.

Möglicherweise beruhen die für den Kohlenstoff- und den Wasserstoffgehalt gefundenen Differenzen theilweise darauf, dafs eine gewisse Menge Octylenoxyd gemäfs der nachstehenden Gleichung zu Heptylenoxyd **) umgewandelt war :

$$C_{16}H_{16}O + 2\,KHO + H_2O = C_7H_{14}O + CO_3K_2 + H_6.$$

*) Diese Verbindung war schon früher durch Zersetzung des Octylacetochlorhydrins mittelst Kali erhalten worden; vgl. diese Annalen CLII, 324.

**) Das Heptylenoxyd enthält 73,68 pC. Kohlenstoff und 12,28 pC. Wasserstoff.

Diese Differenzen können auch darauf beruhen, dafs eine gewisse Menge Octylchlorhydrin direct Heptylenoxyd liefert :

$$C_{18}H_{16}, Cl, HO + 3\,KHO = KCl + CO_3K_2 + C_7H_{14}O + H_6.$$

Was dieser Ansicht einige Wahrscheinlichkeit giebt, ist, dafs bei dem Oeffnen der zugeschmolzenen Röhren, in welchen die Einwirkung vor sich ging, Druck und die Entwickelung eines brennbaren Gases zu constatiren war, das wohl Wasserstoff sein könnte. Das Auftreten dieses Gases, und dafs noch etwas Chlor in dem Octylenoxyd zurückgeblieben wäre, würde bis zu einem gewissen Grad erklären, weshalb in der oben aufgeführten Analyse und in mehreren anderen, die ich nicht hier mittheile, der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt zu gering gefunden worden sind.

Ueber das Saliretin;

von *K. Kraut.*

Durch die Untersuchung über die Condensationsproducte der Salicylsäure *), welche Ad. Schröder und Prinzhorn auf meine Veranlassung ausgeführt haben, bin ich veranlafst worden, die Formel des Saliretins einer Revision zu unterwerfen. Piria gab in seiner zweiten Arbeit über Salicin **) dem Saliretin die Formel C^7H^6O, weil er bei einem Versuche aus 100 Th. Saligenin 84,62 Th. Saliretin erhielt (Rechnung = 85,48 pC.). Wie wenig diese Formel mit seiner und Gerhardt's Analyse übereinstimmt, zeigt die in Gmelin's

---

*) Diese Annalen CL, 1.

**) Daselbst LVI, 45.

Handbuch VI, 179 gegebene Zusammenstellung. Noch unwahrscheinlicher wurde die Annahme, Saliretin sei Saligenin minus 1 At. H^2O, seit wir festgestellt hatten, dafs die Salicylsäure auch unter günstigen Umständen kein wahres Anhydrid sondern stets Condensationsproducte bildet.

Das Saliretin wird in folgender Weise erhalten. Man übergiefst zerriebenes Salicin mit 10 Th. rauchender Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht, erwärmt unter Umschwenken bis zur Lösung und hierauf weiter bis auf 80°, wobei sich ein Theil des Saliretins als pulveriger Niederschlag abscheidet. Man fällt es vollständig durch Eingiefsen des Breies in viel Wasser, wascht chlorfrei, löst in mäfsig verdünntem Weingeist, filtrirt, wobei wenig eines gallertartigen Körpers zurückbleibt, und scheidet aus dem Filtrat das Saliretin durch Eingiefsen in viel Salzwasser. Es fällt hierbei in käsigen Flocken rasch zu Boden, während Wasser allein die weingeistige Lösung nur milchig trübt.

Das so erhaltene Saliretin ist ein gelbliches oder röthlichgelbes Pulver. Es verliert nach dem Trocknen neben Vitriolöl weder bei 100° noch bei 200° Wasser, sintert bei letzterer Temperatur zusammen und bräunt sich. Es löst sich in wasserhaltigem und, wenn bei seiner Darstellung die angegebene Temperatur eingehalten wurde, auch fast ganz in absolutem Weingeist. Wurde dagegen das Salicin bei niedriger, 40° nicht übersteigender Temperatur durch Salzsäure zersetzt, so liefs sich aus der Lösung in wasserhaltigem Weingeist durch absoluten Alkohol ein Niederschlag fällen, welcher übrigens weder in seiner Zusammensetzung noch in seinen Eigenschaften vom Saliretin abwich.

Die Analysen des Saliretins führen zu der Formel $C^{14}H^{14}O^3$. Diese Formel ist, wie ich aus dem Jahresbericht (1866, 677) ersehe, bereits von Moitessier für das Saliretin angenommen; ob die Richtigkeit derselben durch Ana-

lysen gestützt wurde, ist aus der angegebenen Quelle nicht ersichtlich. Jedenfalls weicht meine Auffassung von der seinen darin ab, dafs ich Saliretin nicht für den Aether des Saligenins, sondern nach Analogie mit der Salicylosalicylsäure, $H.O.C^6H^4.CO.O.C^6H^4.CO.O.H$, für Saligenosaligenin, $H.O.C^6H^4.CH^2.O.C^6H^4.CH^2.O.H$, halte.

Saliretin wird nicht allein aus der wässerigen sondern auch aus der alkalischen Lösung durch Salzwasser gefällt. Nachdem der Niederschlag anhaltend mit Salzwasser gewaschen war, hielt er (nach Abzug von Kochsalz) nur noch einige Procente Natron, und jedenfalls viel weniger, als einer gesättigten oder halbgesättigten Natronverbindung entsprechen würde. — Schon Piria fand, dafs durch Chromsäure aus Saliretin keine salicylige Säure erhalten wird. Ich kann hinzufügen, dafs auch Uebermangansäure weder salicylige Säure noch Salicylsäure, überhaupt kein wohl characterisirtes Zersetzungsproduct bildet.

In ihrer Arbeit über Saligenin führen Beilstein und Seelheim *) Analysen harzartiger Producte an, welche sie aus Saligenin, a bis c durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, d durch Erhitzen mit Jodäthyl erhielten. So weit die Analysen ein Urtheil zulassen, scheinen diese Körper das der in einigermafsen analoger Weise entstehenden Heptasalicylosalicylsäure entsprechende Heptasaligenosaligenin zu sein. Endlich zeigt ein von Gerhardt **) analysirtes, mit Hülfe von Schwefelsäure dargestelltes Saliretin die Zusammensetzung des mittleren Gliedes, nämlich des Trisaligenosaligenins.

---

*) Diese Annalen CXVII, 83.

**) Ann. chim. phys. [3] VII, 215.

Man hat demnach :

1. *Saligenosaligenin*, $C^{14}H^{14}O^{3} = 2\,C^{7}H^{8}O^{2} - H^{2}O$, durch Salzsäure aus Salicin dargestellt. — Die Analysen a. und b. beziehen sich auf in absolutem Weingeist lösliches, c. auf darin unlösliches Saliretin.

	Bei 100°		Piria		Kraut a.	Kraut b.	Kraut c.
14 C	168	73,04	71,91	71,91	73,10	72,48	72,19
14 H	14	6,09	5,87	5,76	6,01	6,05	6,37
3 O	48	20,87	—	—	—	—	—
$C^{14}H^{14}O^{3}$	230	100,00.					

2. *Trisaligenosaligenin*, $C^{28}H^{26}O^{5} = 4\,C^{7}H^{8}O^{2} - 3\,H^{2}O$, durch Schwefelsäure dargestellt.

			Gerhardt
28 C	336	76,02	76,5
26 H	26	5,89	6,3
5 O	80	18,09	—
$C^{28}H^{26}O^{5}$	442	100,00.	

3. *Heptasaligenosaligenin*, $C^{56}H^{50}O^{9} = 8\,C^{7}H^{8}O^{2} - 7\,H^{2}O$, aus Saligenin durch Essigsäureanhydrid oder Jodäthyl erhalten.

			Beilstein und Seelheim a.	b.	c.	d.
56 C	672	77,59	78,02	77,44	77,80	77,25
50 H	50	5,77	5,98	5,93	5,63	5,78
9 O	144	16,64	—	—	—	—
$C^{56}H^{50}O^{9}$	866	100,00.				

Da nun das Saliretin, $C^{7}H^{6}O$, 79,24 pC. C, 5,66 pC. H halten würde, so erhellt aus dieser Zusammenstellung, daſs ein solches Product niemals analysirt worden ist *).

Hannover, 5. September 1870.

---

*) Fittig (diese Annalen CLIII, 263) hält es für bequemer, trotz unserer Untersuchung die „einfache Formel" $C^{7}H^{4}O^{3}$ von Ger-

Ueber die Einwirkung des Acetylens auf das essigsaure Chlor;

von *M. Prudhomme* *).

Bekanntlich vereinigt sich das essigsaure Chlor mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe, und namentlich mit dem Aethylen, dem Caprylen, dem Amylen, unter Bildung von Acetochlorhydrinen. Es bot Interesse, dieselbe Reaction für das Acetylen zu untersuchen.

Leitet man Acetylengas in langsamem Strome in essigsaures Chlor, welches mit Essigsäure-Anhydrid verdünnt ist und 8 bis 10 Grm. unterchlorige Säure auf 35 bis 40 Grm. Essigsäure-Anhydrid enthält, so beobachtet man Erwärmung der Flüssigkeit und Absorption des Acetylengases. Unter diesen Umständen findet man nach beendigter Einwirkung nur Essigsäure und ein in Lösung gehaltenes chlorhaltiges Gas, welches sich bei dem Erwärmen oder bei Zusatz von Wasser entwickelt. Dieses Gas zeigt die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Methylchlorürs, CH_3Cl. Die Bildung eines Methylderivates beruht auf der Zersetzung des

hardt für das Salicylid beizubehalten. Es veranlafst ihn das zu der Annahme, unser Salicylid habe noch eine „kleine Menge" Salicylosalicylsäure beigemengt enthalten. Um den Kohlengehalt einer Verbindung der Formel $C^7H^4O^2$ von 70,00 pC. auf den von uns gefundenen (68,85 pC.) zu erniedrigen, ist aber eine Beimengung von 23 pC. Salicylosalicylsäure nöthig. Also 23 pC. eines in Weingeist, Aether und kohlensaurem Natron leicht löslichen Körpers in einem durch Auskochen mit Soda, Behandeln mit Aether, Auflösen in Benzol, Fällen und Auswaschen mit absolutem Weingeist gereinigten Producte — das kann nach Fittig's Meinung in einem Körper von den Eigenschaften des Salicylids nicht überraschen.

*) Compt. rend. LXX, 1136.

essigsauren Chlors und der gleichzeitigen Bildung von Kohlensäure; es ist

$$\left.\begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ Cl \end{matrix}\right\} O = CH_3Cl + CO_2.$$

Was das Acetylen betrifft, dessen Gegenwart diese Zersetzung eintreten läfst, so entweicht es unverändert oder es geht in eine noch nicht isolirte Verbindung ein.

Wendet man sehr verdünntes essigsaures Chlor (ungefähr 15 Grm. Cl_2O auf 100 Grm. Essigsäure-Anhydrid enthaltend) an, welches auf mindestens — 10⁰ erkaltet ist, so wird das Acetylen ohne erhebliche Bildung von Methylchlorür absorbirt, und Wasser scheidet aus der gesättigten Flüssigkeit eine etwas syrupartige, etwas stark und eigenthümlich aromatisch riechende, im luftverdünnten Raume (unter 2 Centimeter Druck) gegen 120⁰ siedende Flüssigkeit aus. Diese Flüssigkeit ergab bei der Analyse Zahlen *), welche zu der Formel $\left.\begin{matrix} (C_2H_2)^{IV} \\ 2\,(C_2H_3O) \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_2$ führen, und sie repräsentirt also eine Verbindung von 1 Mol. Acetylen mit 2 Mol. essigsaurem Chlor. Sie wäre das Acetochlorhydrin eines von dem Acetylen sich ableitenden vieratomigen Alkohols $\left.\begin{matrix} (C_2H_2)^{IV} \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4$. — Wässeriges Kali löst sie bei dem Kochen bald. Die bei meinen Versuchen, welche im Laboratorium der Sorbonne in Paris angestellt sind, erhaltene geringe Ausbeute hat mir bis jetzt nicht erlaubt, die bei der Zersetzung dieses Acetochlorhydrins durch Basen entstehende Verbindung zu untersuchen, aber ich beabsichtige, meine Versuche in dieser Richtung weiter fortzusetzen.

---

*)

	berechnet		gefunden
C_6	72	33,48	34,25
H_8	8	3,72	4,04
O_4	64	29,78	—
Cl_2	71	33,02	33,17
	215	100,00.	

Ausgegeben den 29. October 1870.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLVI. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über die Allyl-Gruppe *).

I. Ueber den Ameisensäure-Allyläther;

von *B. Tollens*, *R. Weber* und *Th. Kempf*.

Nachdem von Will **) und Wertheim ***) die Oele des Senfs und des Knoblauchs untersucht waren und diese Forscher erkannt hatten, dafs beide dasselbe, nach seinem Vorkommen in Allium-Arten *Allyl* genannte, Radical enthalten, wurde der Zusammenhang dieser bis dahin isolirt stehenden Substanzen mit den genau bekannten Reihen durch die schönen Arbeiten von Berthelot und Luca †), von Hofmann und Cahours ††) und von Zinin †††) erwiesen, und die genannten Chemiker stellten eine grofse Menge hierher gehöriger Derivate dar, welche die Abkömmlinge

*) Auszug aus der Habilitationsschrift von B. Tollens.

**) Diese Annalen LII, 1.

***) Daselbst LI, 289; LV, 297.

†) Ann. chim. phys. [3] XLIII, 257; daselbst [3] XLVIII, 286; diese Annalen XCII, 306; C, 359.

††) Ann. chim. phys. [3] L, 432; diese Annalen CII, 285.

†††) Diese Annalen XCV, 128; XCVI, 361.

der Allylgruppe an Zahl mit denen der Aethylgruppe rivalisiren läfst.

Als Ausgangspunkt diente stets das aus Glycerin mit Jodphosphor erhaltene Allyljodür; dieses lieferte durch Doppelzersetzung mit den entsprechenden Silber- und Kaliumsalzen das Senföl sowie die verschiedensten Aether.

Aus Oxalsäure-Allyläther endlich wurde der Allylalkohol dargestellt.

Es war jedoch ein grofser Uebelstand, dafs man stets an jene Darstellung des Allyljodürs gebunden war, um zum Allylalkohol zu gelangen, erstens wegen der geringen Menge, in welcher vermöge der umständlichen Bereitung jene Derivate erhalten wurden, zweitens aber auch wegen der mangelnden Reinheit derselben, da, wie Linnemann *) und Erlenmeyer **) erwiesen haben, das so erhaltene Allyljodür stets Isopropyljodür beigemengt enthält, welches durch fractionirte Destillation nur schwer abzuscheiden ist.

Es war deshalb wünschenswerth, eine Methode zur Darstellung beliebiger Mengen Allylalkohol aufzufinden, um einige der vielen sich an diese Gruppe reihenden Fragen zu lösen.

Den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildet eine von zweien von uns (Tollens und Kempf) gemachte Beobachtung ***). In der Marquart'schen Fabrik in Bonn war es uns aufgefallen, dafs eine nach Lorin's †) Verfahren durch wiederholte Destillation von Glycerin mit krystallisirter Oxalsäure dargestellte Ameisensäure mit einem ihr fremden, merkwürdig

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. III, 257.

**) Zeitschrift für Chemie 1861, 362 u. 673.

***) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, II, 518.

†) Bull. soc. chim. (1866) V, 7.

reizenden Geruch behaftet war, so dafs wir uns genöthigt sahen, Mittel zu ihrer Reinigung zu suchen.

Bei einer zu diesem Zwecke angestellten Destillation bemerkten wir, dafs die riechende Substanz sich hauptsächlich in den ersten Destillaten anhäufte und sich zuletzt sogar ölförmig auf der Oberfläche abschied, während die später destillirenden Portionen der Säure frei von diesem Geruch waren. Das abgeschiedene Oel wurde gesammelt, gewaschen, getrocknet; es destillirte zwischen 82 und 84°. Diefs sowie eine annähernd stimmende Elementaranalyse, und ebenfalls die Zersetzung mit Kalihydrat, wobei eine bei 93 bis 103° siedende Flüssigkeit erhalten wurde, deutete auf den noch nicht bekannten Ameisensäure-Allyläther.

Diese Vermuthung ist bestätigt worden durch eine von Tollens und Weber, in Weber's Privatlaboratorium angestellte vollständige Untersuchung *). Nach nochmaligem Fractioniren erhielten wir eine beträchtliche Menge bei 81 bis 83° siedender Flüssigkeit, welche uns folgende Zahlen lieferte.

0,2988 Grm. gaben 0,6063 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C^4	55,81	55,34
H^6	6,98	7,62
O^2	37,21	—

Es ist eine scharf riechende Flüssigkeit von 0,9322 spec. Gewicht bei 17½° und 82 bis 83° Siedepunkt bei 762 MM. Druck.

Um die Natur unseres Productes noch sicherer zu erforschen, haben wir dasselbe mittelst Kalihydrates in die näheren es bildenden Gruppen zersetzt.

11 Grm. wurden am umgekehrten Kühler mit 9 Grm. gepulverten Kalihydrates allmälig zusammengebracht. Jedes Körnchen Kali verursachte ein Zischen wie glühendes Eisen

*) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, IV, 441.

in Wasser, und es bildeten sich bald zwei Schichten; nachdem durch Erhitzen im Wasserbade die Einwirkung beendet war, krystallisirte die untere Schicht in rhombischen Tafeln. Es wurde hierauf Wasser hinzugesetzt, Kohlensäure eingeleitet und destillirt, bis eine Probe des Destillates sich mit Pottasche nicht mehr trübte.

Der Alkohol wurde mit Pottasche abgeschieden und getrocknet; es waren 7,72 Grm., was ziemlich genau der nach der Gleichung:

$$CHO.O.C^3H^5 + KOH = CHO.OK + C^3H^5OH$$

berechneten Menge (7,42 Grm.) entspricht. Er ging nach dem Trocknen zwischen 91 und 96° über, die Hauptmenge bei 93 bis 96°.

Er ist eine scharf riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Leider konnten wir keine passende Elementaranalyse erhalten:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C^3	62,07	59,86	59,09
H^6	10,34	10,32	10,51
O	27,59	—	—

Nach dem Destilliren über ein Stückchen Natrium erhielten wir sogar ein noch etwas schlechteres Resultat. Wie sich später bestätigt hat, läfst sich der Allylalkohol mit kohlensaurem Kali nicht vollständig entwässern, wie diefs ja auch schon von Linnemann *) angegeben ist, sowie ähnliches Verhalten von Erlenmeyer für den Isopropylalkohol **). Die erhaltene Menge sowie der Siedepunkt deuten jedoch mit Bestimmtheit auf den Allylalkohol, der freilich nach Hofmann und Cahours ***) bei 103°, nach einer

*) a. a. O.

**) Zeitschrift für Chemie 1863, 390.

***) a. a. O.

neueren Angabe von Hofmann *), sowie nach Erlenmeyer **) jedoch bei 93° siedet.

Um jeden Zweifel zu heben, haben wir unseren Alkohol in das Jodür übergeführt.

13 Grm. Alkohol, 20 Grm. Jod, 3 Grm. amorpher Phosphor wurden vorsichtig zusammengebracht und nach einigen Tagen destillirt. Unter allmäligem Steigen des Thermometers auf 100° ging das Jodür als schwere gelbe Flüssigkeit über, worauf Entwickelung von Joddämpfen eintrat und die Destillation unterbrochen wurde.

Das gereinigte Destillat (20,7 Grm.) liefs bei 98° den ersten Tropfen überdestilliren; das Thermometer stieg rasch auf 101° und bis 102° war fast Alles übergegangen.

Das so erhaltene Jodür besafs einen irritirenden aber nicht sehr unangenehmen Geruch, es färbte sich beim Aufbewahren im Dunkeln und beim Destilliren sehr wenig und gab mit Quecksilber und einer Spur Jod geschüttelt besonsonders bei gelindem Erwärmen eine hellgelbe, fast feste krystallinische Masse.

Alle diese Eigenschaften kommen dem reinen Allyljodür zu.

Um das neben dem Allylalkohol bei der Zersetzung mit Kali entstandene Product zu isoliren, wurde der Rückstand im Zersetzungsgefäfs längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, und aus dem Destillat ein Barytsalz in schönen rhombischen Säulen gewonnen.

0,4377 Grm. desselben lieferten 0,445 schwefelsauren Baryt, entsprechend 59,78 pC. Baryum, statt 60,35 pC., welche ameisensaurer Baryt verlangt.

Auch die qualitativen Reactionen mit Silber- und Quecksilberlösung liefsen keinen Zweifel, dafs Ameisensäure das

*) Diese Annalen C, 289 Anm.

**) Zeitschrift für Chemie 1864, 646.

zweite Product der Zersetzung der ursprünglichen Substanz mit Kali ist.

Es ist also die ätherische, beim Erhitzen von Glycerin mit roher Oxalsäure erhaltene Flüssigkeit Ameisensäure-Allyläther, und diese Substanz hatte sich nicht als untergeordnetes Nebenproduct gebildet, da bei Anwendung von 12 Pfd. Glycerin fast 1/2 Pfd. derselben gewonnen wurde.

Ueber die Art der Entstehung desselben wagten wir damals nur die Vermuthung, er möchte aus zuerst entstandenem Ameisensäure-Glycerinäther sich gebildet haben, und sprachen schon die Hoffnung aus, eine neue ergiebige Methode zur Darstellung von Allylverbindungen aufzufinden.

II. Darstellung des Allylalkohols;

von *B. Tollens* und *A. Henninger.*

Von vorn herein war zu vermuthen, dafs vielleicht eine zu hohe Temperatur die Ursache der Bildung des Allylalkohols gewesen sei, da die Operation stets ohne Thermometer im Sandbade ausgeführt worden war. Aufserdem konnte aber auch eine Verunreinigung des Glycerins wie der Oxalsäure die Ursache der Bildung der interessanten Substanz sein.

Glycerin $C^6H^8O^6$ und Allylalkohol $C^6H^6O^2$ zeigen eine Differenz von $H^2O + O$, deshalb suchten wir Glycerin mit schwefliger Säure u. s. w. zu reduciren, doch vergebens; endlich erhielten wir ohne weiteren Zusatz aus Glycerin und Oxalsäure ein Destillat, welches den characteristischen Geruch des im vorigen Aufsatze beschriebenen Productes in hohem Mafse zeigte *).

---

*) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, V, 88.

Jedoch schied sich zu keiner Zeit eine in Wasser unlösliche Schicht ab, wohl aber trat eine Abscheidung ein auf Zusatz von kohlensaurem Kali zum Destillate; diese Schicht zeigte nach dem Destilliren und Trocknen den Siedepunkt 90 bis 95°, und war, wie sich aus dem Folgenden ergiebt, *Allylalkohol.*

Nach verschiedenen mehr oder weniger gelungenen Versuchen (vgl. im Nachfolgenden Tabelle I) sind wir bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

Wir erhitzten Glycerin mit Oxalsäure *) in einer mit Vorlage verbundenen Retorte im Sandbade; zuerst geht die von Berthelot wie Lorin beobachtete Reaction vor sich, es entweicht Kohlensäure in Strömen (nicht rein, stets mit etwas Kohlenoxyd gemengt, s. unten), und das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer hält sich lange Zeit unterhalb 130°. Bei dem dann erfolgenden langsamen Steigen des Thermometers wird die Gasentwickelung langsamer und hört zuweilen fast ganz auf. Bei circa 195° wechselt man die Vorlage. Bei 205 bis 210° belebt sich die Gasentwickelung von Neuem, jedoch jetzt begleitet von zwei auffallenden Erscheinungen; es bilden sich im Retortenhalse ölige herunterlaufende Tropfen und Streifen, und es tritt ein eigenthümlicher, etwas stechender, jedoch höchst characteristischer Geruch auf, welcher an Ameisensäure-Allyläther erinnert. Man erhitzt sehr langsam, so dafs das Thermometer längere Zeit 220 bis 230° zeigt und erst spät auf 260° kommt, worauf man die Destillation unterbricht.

Bei gut geleiteter Destillation (über einige Ursachen des Mifslingens s. unten) erhält man circa $^2/_3$ der angewandten Oxalsäure an zwischen 195 und 260° destillirter Flüssigkeit.

---

*) Ueber einige kleine Zusätze siehe unten S. 143.

Das Destillat ist ein Gemenge von Allylalkohol mit Wasser, etwas Ameisensäure-Allyläther, Glycerin und Allyl-Glycerinäther (Allylin), sowie zuweilen viel Acroleïn.

In der Retorte bleibt das überschüssig angewandte Glycerin; diefs ist nicht verloren, es dient zu neuen Destillationen mit einer etwas verringerten Menge Oxalsäure, bis sich der stets bleibende Rückstand zu sehr vermindert oder zu stark verdickt.

Aus der destillirten Flüssigkeit erhält man durch eine neue Destillation allen Allylalkohol mit wenig Ameisensäure und dem vorhandenen Acroleïn. Man destillirt, bis eine Probe des zuletzt Uebergegangenen mit kohlensaurem Kali keine Oelschicht mehr abscheidet; diefs tritt meist ein, wenn das Thermometer im Dampfe 105° zeigt.

Mit kohlensaurem Kali scheidet sich der rohe Allylalkohol ab, welcher, mit derselben Substanz getrocknet und dann mit 5 bis 10 pC. gepulvertem Kalihydrat versetzt, 24 Stunden sich selbst überlassen oder kürzere Zeit gelinde erwärmt wird. Der Alkohol bräunt sich und verliert den vorher unerträglichen Geruch nach Acroleïn.

Falls sich eine dicke alkalische Flüssigkeit abgeschieden hat, trennt man sie vom Alkohol. Man destillirt diesen im Oelbade vorsichtig ab *), bis dieses 130° zeigt. Man entwässert den Alkohol noch einmal mit geglühter Pottasche. Er geht der Hauptsache nach bis 94° über; doch steigt das Thermometer allmälig auf 100°, indem das kohlensaure Kali nicht im Stande ist, alles Wasser zu entziehen.

Um für die Analyse diefs Wasser zu entfernen, brachten wir wasserfreien Baryt hinein; dieser verwandelt sich in

*) Zuerst haben wir Kohlensäure in die alkalische braune Flüssigkeit geleitet, doch ist diefs nicht nöthig, da die entstehenden Zersetzungsproducte vom Kali gebunden werden; bei allen späteren Darstellungen haben wir es deshalb unterlassen.

ein weifses Pulver, und der nach einigen Tagen abdestillirte Alkohol ging beim Rectificiren zwischen 90 und 92⁰ über.

I. 0,2080 Grm. des bei 90 bis 91⁰ aufgefangenen Productes gaben 0,4710 CO^2 und 0,1950 H^2O.

II. 0,2102 Grm. bei 91 bis 92⁰ siedend gaben 0,4730 CO^2 und 0,1990 H^2O.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C^3	62,07	61,76	61,37
H^6	10,34	10,42	10,52
O	27,59	—	—

Eine Dampfdichtebestimmung nach Dumas' Methode bei 154⁰ C. ausgeführt ergab folgendes Resultat :

	Berechnet	Gefunden
Auf Luft = 1 bezogen	2,021	1,982
Auf Wasserstoff = 1 bezogen	29	28,6.

Das spec. Gewicht des durch Kalk getrockneten Alkohols ergab sich zu 0,8581 bei 0⁰ *) und 0,8478 bei 27⁰ C.

Der Allylalkohol erstarrt in einem Gemenge von fester Kohlensäure und Aether bei — 50⁰ C. Er besitzt einen heftig reizenden, jedoch nicht sogleich, sondern besonders circa 20 Secunden nach der Einathmung hervortretenden Geruch, was ihn sehr scharf vom Acroleïn unterscheidet, welches augenblicklich irritirend wirkt.

Wir haben eine grofse Zahl Versuche angestellt, um die besten Verhältnisse der Materialien zur Darstellung zu

*) Entsprechend dem spec. Vol. 67,6 bei 0⁰. Das des Acetons ist hier = 71,2-71,5 gefunden. Interesse böte die Vergleichung der spec. Volume beider Substanzen bei den Siedepunkten, sofern, wie ich früher besprach (diese Ann. XCVI, 171; C, 33 f.; CXXVIII, 193 ff.), Ungleichheit zu erwarten ist bei solchen isomeren Verbindungen, für deren Verschiedenheit der Structur die Erkenntnifs durch die frühere Zutheilung an verschiedene Typen vorbereitet wurde. Nach den von mir gegebenen Regeln berechnet sich das sp. V. bei dem Siedepunkt für das Aceton zu 78,2, für den Allylalkohol zu 73,8. Gefunden ist es für das Aceton zu 77,3-77,6. Für den Allylalkohol fehlt die Kenntnifs der Ausdehnung; unter der unsicheren Voraussetzung, dafs die Volumänderung innerhalb desselben Temperaturintervalles unterhalb des Siedepunktes dieselbe sei, wie bei dem Aethylalkohol, ergiebt es sich aus obiger Bestimmung des sp. G. bei 0⁰ für den Siedepunkt 91⁰ zu 74,98. Kp.

ermitteln, und sind bei dem von 1 Th. Oxalsäure auf 4 Th. Glycerin stehen geblieben.

Tabelle I.

Angewandtes Glycerin	Successive angewandte Oxalsäure (mit dem jedesmal bleibenden Glycerin)	Ausbeute an Allylalkohol in Grammen	Ausbeute an Allylalkohol in Procenten auf Oxalsäure berechnet	Verhältniſs von Glycerin zu Oxalsäure
1) 800 Grm.	300 Grm.	63 Grm.	21 pC.	$2^2/_3$: 1
2) —	200	51	25,5	
3) —	200 } 350	57	16,7	Durchschn. 18,6 pC. (für 1–5)
4) —	150 } 350			
5) —	150	17	11,3	
6) 600	150 } 425	99	23,3	4 : 1
—	150 } 425			
—	125 } 425			
7) 1000	250 } 850	180	21,2	4 : 1
—	250 } 850			
—	150 } 850			
—	100 } 850			
—	50 } 850			
—	50 } 850			

Die Ausbeute schien uns bei Anwendung von vorher entwässerter Oxalsäure eher schlechter als besser zu sein; doch möchten wir ein entscheidendes Urtheil nicht abgeben.

Gewöhnlich haben wir den Allylalkohol nur über kohlensaurem Kali getrocknet und die angegebenen Zahlen beziehen sich auf solchen Alkohol. Nach dem von Tollens und Weber erhaltenen Deficit an Kohlenstoff berechnen sich 4 bis 6 pC. Wasser.

Nach Feststellung der Methode suchten wir natürlich die bei der Bildung des Allylalkohols statthabenden Gleichungen zu bestimmen.

Aus Berthelot's Untersuchungen folgt, dafs aus Oxalsäure und Glycerin Ameisensäure entsteht, welche im Glycerin bleibt; diese konnte in hoher Temperatur ihrerseits auf das Glycerin wirken.

Wir haben uns also überzeugt, dafs nach Lorin dargestellte, beiläufig 56 procentige Ameisensäure mit Glycerin

wirklich Allylalkoholbildung veranlafst, wenn auch die Ausbeute geringer ist, als sie sein würde, hätte man die Oxalsäure nicht erst in Ameisensäure verwandelt, sondern sie direct mit Glycerin der hohen Temperatur ausgesetzt.

50 Grm. Glycerin successive mit 70 Grm. (3 × 20 Grm., 1 × 10 Grm.) 56 procentiger Ameisensäure, entsprechend 108 Grm. Oxalsäure, destillirt gaben 8 Grm. Allylalkohol, entsprechend (auf Oxalsäure bezogen) 7,4 pC.

Zwei andere Versuche in gröfserem Mafsstabe ergaben 8,4 pC. und 10,7 pC.

Einen anderen Anhaltspunkt bot die Untersuchung der während der Allylalkoholbildung entwickelten Gase. Sie bestehen aus Kohlensäure, gemengt mit mehr oder weniger Kohlenoxyd, welches sich nach dem Absorbirtwerden der Kohlensäure durch das Verbrennen mit blauer Flamme sowie sein Verschwinden mit Kupferchlorürlösung zu erkennen giebt.

Bei gut geleiteten Operationen enthalten 100 Vol. 4 bis 5 Vol. Kohlenoxyd, bei geringer Ausbeute dagegen 50 Vol. und mehr.

Also geht die Bildung des Allylalkohols aus Glycerin in zwei Phasen vor sich :

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Oxalsäure}}{C^2H^2O^4} = CO^2 + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH^2O^2}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^8O^3} + \underset{\text{Ameisensäure}}{CH^2O^2} = \underset{\text{Allylalkohol.}}{C^3H^6O} + CO^2 + 2\,H^2O$$

Als was aber ist die Ameisensäure in dem auf 200° erhitzten Glycerin vorhanden? Frei kann sie nicht darin enthalten sein, da die Reaction der auf 220° erhitzt gewesenen Mischung für sich oder in absolut alkoholischer Lösung nicht sauer ist, nach einigem Verweilen an der Luft oder mit Wasser in Berührung jedoch allmälig Säuerung eintritt.

L o r i n nimmt an, dafs die Ameisensäure als Formin im Glycerin enthalten sei, und um diesen Körper zu isoliren,

haben wir die vorher auf 215° erhitzte Mischung von Glycerin und Oxalsäure mit sorgfältig gewaschenem Aether ausgeschüttelt.

Der Aether hinterliefs beim Verdunsten ein beim Destilliren unter Luftzutritt sich zersetzendes Liquidum, welches jedoch im Vacuum bei circa 165° zum gröfsten Theile überging *). Es ist eine dicke, nicht saure, in Wasser lösliche Flüssigkeit, welche an der Luft erhitzt wie die ursprüngliche Flüssigkeit sich zersetzte, und zwar unter Bildung von *Kohlensäure* und *Allylalkohol.* Mit Wasser in Berührung nahm sie bald saure Reaction an.

I. 0,3604 Grm. gaben 0,526 CO^2 und 0,2465 H^2O.

II. 0,4257 Grm. gaben 0,6123 CO^2 und 0,3030 H^2O.

Berechnet				Gefunden	
Glycerin		Monoformin		I.	II.
C^3	39,13	C^4	40,00	39,80	39,23
H^8	8,69	H^8	6,67	7,60	7,91
O^3	52,18	O^4	53,33	—	—

Salpetersaures Silber wurde beim Erwärmen mit dieser Substanz langsam reducirt.

Hiernach ist die besagte Substanz (das Monoformin) das Zwischenproduct, welches sich in niederer Temperatur bildet, in höherer aber zu Allylalkohol, Wasser und Kohlensäure sich zersetzt.

$$\underset{\text{Monoformin}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O.CO\,H\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Allylalkohol}}{C^3H^5OH} + CO^2 + H^2O$$

Nachdem wir bei den angeführten Versuchen die leichte Zersetzbarkeit des Formins durch Wasser bemerkt hatten, und glaubend, dafs der nach dem Waschen nicht wieder getrocknete Aether vielleicht die Ursache der unbedeutenden

---

*) Glycerin siedete unter gleichen Bedingungen bei 175 bis 180°.

Ausbeute gewesen sei, hat der Eine von uns (Tollens) das Ausschütteln der auf 215° erhitzt gewesenen Mischung von Glycerin und Oxalsäure mit über Natrium getrocknetem Aether wiederholt, jedoch nicht bessere Ausbeute, sondern einen noch geringeren Rückstand beim Abdestilliren des Aethers erhalten. Diese dickliche Flüssigkeit destillirte allerdings im Vacuum bei 160 bis 165°, gab jedoch bei der Analyse weniger Kohlenstoff als die früher erhaltene; die Zusammensetzung stimmt also nicht mit Monoformin überein, könnte jedoch mit der eines sauren Kohlensäureäthers? übereinstimmen; doch kann man begreiflicherweise nicht wagen, in dieser Hinsicht bestimmte Meinungen zu äufsern.

	Berechnet $C^4H^8O^5$	Gefunden I.	Gefunden II. *)
C	35,29	35,73	36,54
H	5,88	6,06	6,31.

Im Anschlufs an die beschriebenen Versuche sei es erlaubt, einige ähnliche anzuführen.

Da Glycerin und Allylalkohol um 2 OH differiren, lag es nahe zu versuchen, ob Ameisensäure im Stande sei, auch anderen Stoffen die Gruppe OH zu entziehen.

Amylalkohol und Phenol konnten auf diese Weise Diamyl und Diphenyl geben; doch zeigte der Versuch, dafs diese Stoffe selbst bei 280° nicht reducirt werden.

Mannit jedoch wird reducirt; bei der Destillation desselben mit Ameisensäure tritt bei 220° Aufschäumen ein, bei 270° entweicht Kohlensäure und es destillirt ein dickes gelbliches Liquidum, welches vorher über Pottasche getrocknet der fractionirten Destillation unterworfen wurde, und dessen Fractionen folgende Zahlen ergaben :

---

*) II. war noch einige Zeit über Schwefelsäure getrocknet worden.

	250 bis 260°		265 bis 278°	
	I.	II.	III.	IV.
C	50,36	51,11	53,41	53,02
H	7,43	7,07	8,21	7,50.

Wir enthalten uns, hierauf irgend eine Formel aufzustellen. Der Geruch erinnerte sehr an die Parasorbinsäure Hofmann's; deshalb versuchten wir die Flüssigkeit durch Schmelzen mit Kali in die krystallisirte Sorbinsäure überzuführen, doch vergebens, es schieden sich aus den Schmelzen stets nur Harzmassen ab.

Mit Erythrit wird man des niedrigeren Siedepunktes der Producte halber wohl eher zum Ziele kommen.

Weitere Bemerkungen zu der eben angeführten Darstellung;

von *B. Tollens.*

Von verschiedenen Seiten ist mir privatim mitgetheilt worden, dafs nach diesem Verfahren mit gutem Erfolg gearbeitet worden ist, und auch schon früher mufsten mehrere Chemiker ähnliche Producte in Händen gehabt haben; wenigstens habe ich an Ameisensäureproben, welche in verschiedenen Laboratorien dargestellt worden sind, einen ähnlich reizenden Geruch wahrgenommen, wie ihn das Rohproduct aus Glycerin und Oxalsäure zeigt. Desto auffallender war mir, dafs ein befreundeter hochgeachteter Chemiker mir mittheilte, dafs er nach beschriebenem Verfahren mit ganz rohem Glycerin zwar passable Ausbeute, mit reinen Materialien jedoch kaum eine Spur erhalten habe. Da ich die Sorgfalt, mit der er arbeitet, kenne, war es meine Pflicht, das ganze Verfahren einer neuen Prüfung zu unterziehen, und es ist mir gelungen, die Ursache seines Mifslingens zu finden und alle Bedingungen zu präcisiren.

Da wir in Paris weifse Oxalsäure des Handels angewandt hatten, war es ein natürlicher Gedanke, dafs ein Gehalt an Schwefelsäure, der selten fehlt, günstig gewirkt habe.

Um diefs zu prüfen, erhitzte ich (Versuch 1, siehe Tabelle II, S. 144) 500 Grm. Glycerin, 125 Grm. Oxalsäure und 1 Grm. kohlensaures Kali, und erhielt wirklich fast gar keinen Allylalkohol; 100 Grm. neue Oxalsäure gaben kein besseres Resultat, und sogar weitere 100 Grm. Oxalsäure mit einer kleinen Quantität Schwefelsäure versetzt änderten Nichts an der Sache; erst mit noch einem weiteren Gramm Schwefelsäure erhielt ich vermittelst neuer 100 Grm. Oxalsäure (Versuch 4) 18¾ Grm. Allylalkohol.

Jetzt versuchte ich mit weiteren 100 Grm. Oxalsäure den Zusatz von noch 2 Grm. Schwefelsäure, doch nun war es völlig gefehlt; es trat zwar starke Gasentwickelung ein, doch war diefs Gas brennbar und bestand nur aus Kohlenoxyd. Zugleich entwickelte sich eine ungeheuere Quantität Acroleïn, und das Glycerin wurde schwarz und pechartig verdickt.

Ich habe bei den eben beschriebenen sowie bei den folgenden Versuchen die entweichenden Gase untersucht und gefunden, dafs die Ausbeute an Allylalkohol in ziemlich genauem umgekehrtem Verhältnifs steht zu der Quantität Kohlenoxyd im entwickelten Gase.

Es sei erlaubt, tabellarisch einige der zahlreich angestellten Versuche aufzuführen.

Unter IV. befinden sich die Summen der untersuchten Gasproben mit dem nach Absorption durch Kali bleibenden Gasrückstand, welcher in V. auf Procente berechnet ist. Die in VI. angegebene Ausbeute an Allylalkohol bezieht sich auf mit Pottasche getrocknetes Product.

Tabelle II.

I. Glycerin.	II. Oxalsäure.	III. Zusätze.	IV. Gasgemenge und Rückstand an CO.	V. Procente CO.	VI. Allylalkohol.
1) 500 Grm.	125 Grm.	1 Grm. K^2CO^3	—	—	
2) —	100	—	386 : 344	89,1	3¾ Grm. = 1,2 pC.
3) —	100	1 Grm. H^2SO^4	110 : 70	63,6	
4) —	100	1 Grm. H^2SO^4	501 : 43	8,6	18¾ Grm. = 18¾ pC.
5) —	100	2 Grm. H^2SO^4	303 : 298	99,0	0
22) 250	62	—	408½ : 364	89,5	2,5 Grm. = 4 pC.
23) —	60	1 Grm. $MgCl^2$	378½ : 260½	68,8	5 Grm. = 8,8 pC.
24) —	60	½ Grm. NH^4Cl	278 : 90½	32,6	12 Grm. = 20 pC.
—	—	½ Grm. $(NH^4)^2SO^4$	471½ : 200½	42,5	
28) 250	62	—	288 : 268	93	Circa 1 pC.
36) 300 (reines Glycerin)	75 (3 mal kryst. Oxals.)	—	366 : 218	59,6	7 Grm. = 9,3 pC.
37) —	75 (3 „ kryst. Oxals.)	1 Grm. H^2SO^4	keine Absorption	—	Spur
38) 300	75 (3 „ kryst. Oxals.)	2,5 Grm. HCl v. 1,1 sp. G.	398,5 : 25	6,3	19 Grm. = 25,3 pC.
43) 200	50 (6 „ kryst. Oxals.)	—	320 : 148	46,2	11,5 Grm. = 11,5 pC.
44) —	50 (6 „ kryst. Oxals.)	—	418 : 130	31,1	
45) 200	50 (8 „ kryst. Oxals.)	—	474 : 176	37,1	8,5 Grm. = 17 pC.
46) —	50 (8 „ kryst. Oxals.)	—	1234 : 444	36	7,5 Grm. = 15 pC.

Im Versuch 4 enthielt das Gas 8,6 pC. CO, in Versuch 1, 2, 3, sowie 5 dagegen unverhältnifsmäfsig viel mehr; dabei war die Ausbeute in Versuch 4 $18^{3}/_{4}$ pC., in 1, 2, 3 zusammen 1,2 pC., in 5 Null.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, besteht aus einer mit Kühler und Vorlage versehenen Retorte, in deren Tubulirung das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer und ein doppelt gebogenes Röhrchen befestigt sind. Diefs Röhrchen mündet unter Wasser in einem nebenstehenden Schälchen, und dient dazu, Proben des in der Retorte befindlichen Gasgemenges zu nehmen. Das Gas strömt durch diefs Röhrchen, wenn man die Mündung der Vorlage verschliefst; im Uebrigen läfst man dasselbe zweckmäfsig in eine Flamme strömen, um etwa entweichendes Acroleïn unschädlich zu machen.

In das in graduirten 10 CC.-Röhrchen aufgefangene Gas wurde ein Stückchen Kalihydrat gebracht, das Röhrchen mit dem Finger verschlossen und geschüttelt, worauf der bleibende Gasrückstand über Wasser gemessen und auf seine Brennbarkeit geprüft wurde.

In dem in höherer Temperatur entwickelten Gase ist stets Kohlenoxyd enthalten, aber ebenfalls in dem bei niederer Temperatur gebildeten. Entgegen Lorin's Behauptung habe ich, wenigstens von 125° an, *ohne Ausnahme* circa $1^{1}/_{2}$ Vol. CO in der Kohlensäure gefunden.

Erst bei Versuch 28 habe ich reines von Paris bezogenes Glycerin einführen können, neben reinster Oxalsäure von eben dorther; beide waren in der That frei von Chlor und Schwefelsäure, doch liefs die Oxalsäure beim Glühen einen nicht unbeträchtlichen, stark alkalisch reagirenden Rückstand, und diefs erklärt die schlechte Ausbeute von 4 pC., da, wie wir schon gesehen, die Gegenwart von nicht an starke Säuren gebundenem Alkali sehr schädlich wirkt, indem es das Zer-

fallen der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser bewirkt, welche das Glycerin intact lassen *).

Mit von Marquart in Bonn bezogener, angeblich dreimal krystallisirter Oxalsäure, welche ebenfalls chlor- und schwefelsäurefrei war und weniger Glührückstand liefs, erhielt ich 9,3 pC., mit von mir im hiesigen Laboratorium (Versuch 43 und 44) durch wiederholte Krystallisationen unter Beseitigung der zuerst herausfallenden Krystalle gereinigter Oxalsäure 11$^1/_2$ pC.; mit aus der obigen Marquart'schen durch noch 5- bis 6 maliges Umkrystallisiren erhaltener Säure (Versuch 45 und 46) dagegen ergaben sich bis 17 pC.

Diese letztere Säure ergab einen kaum merklichen Rückstand auf Platinblech, alle übrigen dagegen einen ziemlich beträchtlichen. Man sieht deutlich, dafs mit der Reinheit der Oxalsäure die Ausbeute an Allylalkohol zunimmt, und es ist unzweifelhaft, dafs man mit völlig reiner Oxalsäure zur Ausbeute von 20 bis 25 pC. gelangt **).

---

*) Diefs erklärt die früher wenig zu meinen Beobachtungen passende Thatsache, dafs Berthelot, ohne der Bildung von Allylalkohol zu erwähnen, empfiehlt, ein Gemenge von Glycerin und Oxalsäure auf hohe Temperatur zu erhitzen, um reines Kohlenoxyd zu erhalten. Offenbar hat er ähnliche alkalihaltige Oxalsäure angewandt.

**) Ich habe versucht, durch Sublimation reine Oxalsäure zu bereiten; doch diese nach Turner einfache Methode bietet ihre Schwierigkeiten und möchte nur für kleine Mengen anwendbar sein. Am Besten gelang mir die Sublimation geringer Quantitäten (3 bis 4 Grm.) in Arzneiflaschen, deren Boden im Paraffinbade auf 210^0 erhitzt wurde. Die Oxalsäure mufs zuerst durch Krystallisation möglichst gereinigt, dann entwässert werden.

Auch bei Reinigung der Oxalsäure durch Fällung mit Bleizucker, Auswaschen des oxalsauren Blei's und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff ergab sich eine nicht völlig aschenfreie Säure.

Ich habe nach einander verschiedene Substanzen der Mischung von Glycerin und Oxalsäure zugesetzt, um ihren Einflufs auf die Ausbeute zu prüfen.

Alkalisalze heben, wie wir gesehen, die Bildung des Allylalkohols auf; eine geringe Menge Schwefelsäure ist förderlich, eine gröfsere jedoch hindert unter Acroleïn- und Harzbildung *).

Es lag nahe, die günstige Wirkung einer geringen Menge Schwefelsäure auf die aus den im gewöhnlichen Glycerin nie fehlenden Chlorüren freigemachte Salzsäure zu schieben, und in der That wirkt eine geringe Menge dieser Säure günstig, ohne dafs ein Ueberschufs über die zur Sättigung des Alkali's nöthige Menge sehr schädlich wirkt; von 8 pC. stieg die Ausbeute auf 21,1 pC., von 4,4 pC. auf 25 pC., von 9,3 pC. (Versuch 36) auf 25,3 pC. (Versuch 38).

Chlorcalcium hat wenig Einflufs, schwefelsaurer Kalk noch weniger; etwas besser wirkte Chlormagnesium, was sich aus dem theilweisen Zerfallen desselben erklärt.

Besonders günstig hat sich aber die Gegenwart von Ammoniaksalzen erwiesen, und hier in erster Linie die des Salmiaks. Es ist diefs eine nothwendige Folge der Trennung desselben in seine Componenten, welche Dissociation bekanntlich von Fittig sogar beim Kochen wässeriger Lösungen nachgewiesen ist.

In zu grofser Menge zugesetzt sind Salzsäure und Salmiak nicht ganz ohne Nachtheil; das Glycerin nämlich färbt

---

*) Bei Gegenwart einer sehr geringen Menge Schwefelsäure tritt eine Theilung des Destillationsproductes 200 bis 260° in zwei Schichten ein, welche Erscheinung, wie angegeben, sich in den von Kempf und mir beschriebenen Versuchen zeigte. Offenbar war die Bildung des Ameisensäure-Allyläthers in diesen ersten Versuchen durch die schwefelsäurehaltige Oxalsäure veranlafst.

sich, verdickt sich, und wird zu früh unbrauchbar für wiederholte Benutzung.

Ferner entsteht eine Verringerung der Ausbeute durch vermehrte Bildung des im folgenden Abschnitte zu beschreibenden Monoallylins.

Da nun im Handel wohl reines Glycerin aber keine reine Oxalsäure vorkommt, so thut man wohl, kleine Zusätze bei der Darstellung zu machen, um sicher gute Ausbeute zu erlangen. Man wendet am Besten weifse gut krystallisirte Säure an, welcher man etwas ($^1/_2$ pC.) Kochsalz zusetzt, sowie $^1/_4$ bis $^1/_2$ pC. Salmiak; reagirt die nach dem Erhitzen auf 260° bleibende Flüssigkeit alkalisch, so ist zu wenig, bräunt sich das Glycerin stark beim Erhitzen, so ist zu viel Salmiak vorhanden.

Ein Zeichen der in gutem Gange befindlichen Operation sind die im Halse der Retorte auftretenden öligen Streifen, sowie der oben erwähnte characteristische Geruch; treten diese Erscheinungen bei 215 bis 220° nicht ein, so wirft man noch eine kleine Quantität Salmiak in die Mischung, worauf man sie sogleich auftreten sieht.

Ueber die Ursache der auffälligen Erscheinung, dafs eine so geringe Menge Alkali die Zersetzung der Ameisensäure zu Kohlenoxyd und Wasser bewirkt, kann ich kaum Vermuthungen äufsern. Den Gedanken, dafs möglicherweise, entgegen den meisten Angaben, sich ameisensaures Kali theilweise zu Kohlenoxyd und Kalihydrat zersetze, welches letztere sich dann von Neuem in ameisensaures Kali verwandelt, habe ich nicht bestätigt gefunden, da in durch Hitze zersetztem ameisensaurem Kali nur kohlensaures und keine Spur ätzendes Kali zu finden war.

Man könnte sie, analog dem Zusammenfortgehen des Sauerstoffs vom Wasserstoff- und Mangansuperoxyd, durch das gesteigerte Vergasungsbestreben der zwei im Formin und dem ameisensauren Kali enthaltenen CO-Molecule erklären, wogegen freilich die Gasdichte des Kohlenoxyds spricht. Eine ähnliche Contacterscheinung ist die von Dittmar und Cranston *) beschriebene, welche beobachteten, dafs eine geringe Menge Natriumalkoholat beträchtliche Mengen Oxaläther zu Kohlensäureäther zersetzt.

III. Untersuchung des Monoallylins;

von *B. Tollens.*

Beim Rectificiren des rohen Destillats aus Glycerin und Oxalsäure bleibt im Kolben eine dickliche Flüssigkeit. Diese giebt bei weiterer Destillation verdünnte Ameisensäure aus; darauf steigt das Thermometer allmälig bis 210°, worauf bei 245° ziemlich viel Flüssigkeit übergeht und endlich 280°, der Siedepunkt des Glycerins, erreicht wird.

Bei Rectification der unterhalb 260° übergegangenen Flüssigkeiten gelingt es in Folge eintretender Zersetzungen nicht, constante Siedepunkte zu erhalten, indem sich stets Allylalkohol neu bildet und andererseits dicke Zersetzungsproducte zurückbleiben. Deshalb benutzte ich die Beobachtung, dafs diese Flüssigkeit sich in Wasser löst, jedoch von kohlensaurem Kali abgeschieden wird, was beim Glycerin nicht der Fall ist. Ich habe sie also in ihrem doppelten Volum Wasser gelöst mit Pottasche unter gelindem Erwärmen abgeschieden, und diefs Verfahren noch einmal wiederholt.

*) Zeitschrift für Chemie, neue Folge VI, 4.

Auch die so gereinigte Flüssigkeit zersetzt sich beim Destilliren unter Bildung einer bei 90 bis 95° siedenden Flüssigkeit von Allylalkoholgeruch, welche mit Chromsäure Acrolein entstehen läfst, also Allylalkohol ist. Deshalb wurde sie nur einmal destillirt, um sie von Pottasche zu befreien, darauf die höheren Portionen im Wasserbade und später über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2855 Grm. gaben 0,5635 CO^2 und 0,225 H^2O.

Nach noch einigem Verweilen über Schwefelsäure gaben

II. 0,2703 Grm. 0,5400 CO^2 und 0,2122 H^2O.

III. 0,364 Grm. gaben 0,7203 CO^2 und 0,2752 H^2O.

Diese Portion war aus der Flüssigkeit gewonnen, welche aus einer Mischung von Glycerin, Oxalsäure und ziemlich viel Salzsäure noch abdestillirte, als das Thermometer bereits auf 260° gestiegen war; sie wurde auf angegebene Weise durch Lösen, Abscheiden mit Potasche und Destillation gereinigt.

IV. 0,3425 Grm. einer andern Bereitung gaben 0,6835 CO^2 und 0,274 H^2O.

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C^6	54,55	53,83	54,48	53,97	54,43
H^{12}	9,09	8,76	8,72	8,40	8,89
O^3	36,36.	—	—	—	—

Diese Analysen sowie die oben angegebenen Zersetzungen beweisen, das diese Flüssigkeit Monoallylin $C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\O.C^3H^5\end{cases}$ ist, welches sich bei der Destillation unter Bildung von Allylalkohol und des erwähnten dicken Rückstandes theilweise zerlegt; der letztere möchte wohl etwas der Lourenço'schen *) Polyglycerine enthalten.

---

*) Ann. chim. phys. [3] LXVII, 303; Gmelin Suppl. 783.

Das Monoallylin ist eine dicke etwas gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,1160 bei 0° und 1,1013 bei 25° C.; es siedet gegen 240°, ist in einer nicht zu kleinen Menge Aether löslich, nicht in sehr wenig Wasser, jedoch leicht im zwei- bis dreifachen Volum desselben. Der Geschmack ist brennend, gewürzhaft.

Zur näheren Prüfung, ob das in der angegebenen Formel enthaltene, noch zwei Affinitäten besitzende Radical Allyl wirklich vorhanden sei, brachte ich eine gewogene Menge der dicken Flüssigkeit mit Brom zusammen; unter heftiger Reaction wurde dasselbe entfärbt, und nachher wurde ein kleiner Ueberschufs desselben durch längeres Verweilen über Kalk wieder entfernt, worauf sich zeigte, dafs die Gewichtszunahme annähernd der von gleichen Molecülen beider Substanzen verlangten entsprach.

Das Bromadditionsproduct erhielt ich so als dicke, gleichfalls nicht erstarrende Flüssigkeit.

Zur Bildung des Allylins ist eine kleine Menge Säure nöthig, denn in der Flüssigkeit, welche beim Rectificiren des Productes 200 bis 260° aus Glycerin mit *reiner* Oxalsäure ohne Salzsäure erhalten bleibt, ist diese Substanz nicht enthalten. Aus der wässerigen Lösung derselben scheidet kohlensaures Kali Nichts ab, und beim Destilliren steigt das Thermometer plötzlich auf 280°, den Siedepunkt des Glycerins. Da auch in diesem Versuche sich zahlreiche ölige Streifen im Halse der Retorte zeigten, ist das Allylin nicht die Ursache der Bildung derselben.

IV. Haloïdäther des Allylalkohols;

von *Demselben*.

Mit dem so gewonnenen Allylalkohol habe ich einige Derivate dargestellt, welche zum Theil bis dahin nicht oder nur unvollständig bekannt waren.

a) Allylbromür.

Hofmann und Cahours geben in ihrer schönen Arbeit über Allylverbindungen an, dafs sie aus Bromphosphor und Allylalkohol mit Leichtigkeit Allylbromür erhalten haben; sie machen jedoch gar keine näheren Angaben, jedenfalls haben sie das Product nur in sehr geringer Menge dargestellt.

Wegen der interessanten Gesichtspunkte, welche sich an die Frage knüpfen, ob das Allylbromür identisch oder isomer ist mit dem aus Propylenbromür und Kali erhaltenen Brompropylen, war es zunächst erforderlich, die Eigenschaften des Allylbromürs sorgfältig festzustellen.

Zum Behufe der Darstellung liefs ich Allylalkohol *) in eine etwas überschüssige Menge Phosphorbromür tropfen **); unter heftiger Reaction und merkbarer HBr-Entwickelung ging die Einwirkung vor sich, und beim Abdestilliren erhielt ich das gewünschte Bromür.

10 Grm. Phosphor mit 60 Grm. Brom in Phosphorbromür verwandelt lieferten mit 45 Grm. Allylalkohol 75 Grm. Allylbromür, welches zum gröfsten Theil den richtigen Siedepunkt zeigte.

---

*) Zu allen beschriebenen Versuchen habe ich den nur mit Potasche entwässerten Allylalkohol benutzt.

**) Zur Umwandlung von Alkoholen in die Chlor- oder Bromäther derselben ist es vortheilhaft, sich des Dreifach-Brom- oder Chlorphosphors zu bedienen, statt des gewöhnlich angewandten Fünffach-Chlor- oder Bromphosphors; die Reaction geht ruhig vor sich und man hat wenig Dampfentwickelung. Aber Hauptbedingung ist dabei, dafs man den Alkohol zu dem Bromphosphor tropfen läfst und nicht umgekehrt. Wenn stets der Bromphosphor im Ueberschufs ist, findet die entstehende phosphorige Säure keinen Alkohol vor, um sich mit ihm zu verbinden; diefs hat jedoch unfehlbar statt, wenn man den Bromphosphor in den Alkohol tropfen läfst.

80 Grm. Phosphor, 600 Grm. Brom, 450 Grm. Allylalkohol lieferten auf gleiche Weise 800 Grm. rohes Allylbromür.

Das Rohproduct ging bei 68 bis 78° über, und nach wenigen Destillationen zeigte die Hauptmenge den Siedepunkt 70 bis 71° bei 753,3 MM. Druck.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von irritirendem Geruch. Das spec. Gew. ergab sich zu 1,461 bei 0° und 1,436 bei 15° C.

I. 0,5489 Grm. gaben 0,596 CO^2 und 0,2055 H^2O.

II. 0,4767 Grm. gaben 0,5105 CO^2 und 0,1830 H^2O.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C^3	29,75	29,61	29,21
H^5	4,13	4,16	4,27
Br	66,12	—	—

In einer vorläufigen Notiz *) hatte ich diefs Resultat veröffentlicht und folgende Zusammenstellung der Siedepunkte der bis dahin bekannten Allylverbindungen gegeben :

Allylchlorür	Diff.	Allylbromür	Diff.	Allyljodür
44,5°	25,5°	70°	31°	101°
Oppenheim		Tollens		Linnemann.

Hierzu liefs A. Oppenheim **) eine Erwiederung erscheinen, in welcher er, sich stützend auf die nach ihm meist als gleich beobachteten Differenzen in den Siedepunkten des Bromürs und Chlorürs einerseits und des Bromürs und Jodürs andererseits glaubt, dafs ich den Siedepunkt meines Bromürs zu niedrig gefunden habe. Wenn man statt 70° 73° annähme, würden die Differenzen 28,5° und 28° sein, also fast gleich, und Oppenheim glaubt, dafs die Ursache dieses zu niedrigen Siedepunktes ein Gehalt an *Isopropylbromür* in meinem Allylbromür sei.

Diesem mufs ich entschieden widersprechen; in aus Glycerin und Jodphosphor erhaltenem Allyljodür ist stets etwas

*) Zeitschrift für Chemie, neue Folge V, 88.

**) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1869, 46.

Isopropyljodür enthalten, folglich auch in den daraus bereiteten Derivaten; in dem nach meiner Methode dargestellten Allylalkohol ist jedoch keine solche Verunreinigung.

Um die obige Angabe zu widerlegen, habe ich gleich darauf noch einmal sorgfältig Allylbromür dargestellt und den Siedepunkt 70 bis $71^1/_2{}^0$ unter 772,6 MM. Druck gefunden; man kann also 70 bis 71° als den Siedepunkt unter Normaldruck annehmen.

Ich habe diefs später noch mehrmals bestätigt gefunden, und auch Henry *) hat 70° als dessen Siedepunkt beobachtet, ebenso Hübner und Müller **).

Uebrigens findet man bei genauerer Vergleichung der vorhandenen Angaben über die Siedepunkte correspondirender Chlor-, Brom- und Jodderivate ***), dafs bei sehr vielen die Differenz zwischen Bromür und Jodür gröfser ist als die zwischen Chlorür und Bromür; hierher gehören z. B. die Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Benzol-, Siliciumverbindungen, sowie die Derivate des wahren Propylalkohols, welche letzteren meist genau denselben Siedepunkt zeigen, wie die entsprechenden, vom Allylalkohol derivirenden Verbindungen.

Ueberraschen kann ein solches Verhalten nicht, da schon nach der Gröfse der Atomgewichte Brom nicht genau die Mitte zwischen Chlor und Jod einnimmt.

b) *Allylchlorür.*

Diese von Oppenheim †) auf andere Weise bereitete Verbindung entsteht mit Leichtigkeit aus dem Allylalkohol

*) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1870, 302.

**) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, VI, 344.

***) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1870, 302.

†) Diese Annalen, Suppl.-Bd. VI, 353.

mit Phosphorchlorür, oder durch Erhitzen desselben mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre *). Es ist eine farblose, etwas reizend riechende Flüssigkeit von 0,9547^0 spec. Gew. bei 0^0 und vom Siedepunkt 46 bis 47^0 (46 bis 47$^1/_2$^{0} bei 772,5 MM., 45$^1/_2$ bis 47^0 bei 756,9 MM. Druck) **).

I. 0,5222 Grm. gaben 0,8973 CO^2 und 0,309 H^2O.

II. 0,3148 Grm. gaben nach Carius' Methode, jedoch in der Kälte behandelt 0,5773 AgCl und 0,011 Ag.

	berechnet	gefunden	
C^3	47,06	46,86	—
H^5	6,54	6,57	—
Cl	46,40	—	46,53.

Ich habe das Allylchlorür besonders dargestellt, um zu beweisen, dafs mein Allylalkohol frei von Isopropylalkohol ist; denn da Isopropylchlorür bei 36 bis 38^0, also fast 10^0 niedriger siedet als Allylchlorür, bietet die Fractionirung der Chlorüre eine vortreffliche Gelegenheit, die Reinheit der Producte zu constatiren, und ich hätte einen niedrigeren Siedepunkt als den von Oppenheim gefundenen an meinem

*) Mit Salzsäure scheinen zugleich geringe Mengen einer höher siedenden Substanz zu entstehen.

**) Ich habe den angegebenen Siedepunkt bei Producten von drei Darstellungen beobachtet, und habe die Gewifsheit, dafs derselbe nicht tiefer als 46^0 oder allenfalls 45,5 bis 46^0 liegt. Jedenfalls kann das aus auf ältere Weise dargestelltem Allyljodür erhaltene Chlorür leichter als das meinige mit Isopropylchlorür verunreinigt sein. In einer Notiz (Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1870, 442) theilt Oppenheim mit, dafs durch Erhitzen von Allyljodür mit Oxalsäure der Siedepunkt desselben von 100 bis 103^0 auf 90 bis 95^0 heruntergedrückt sei, was auf Umwandlung in Isopropyljodür deutet. Oppenheim glaubt, dafs bei der von Tollens und Henninger angegebenen Darstellung eine gleiche Reaction möglich sei. Ich kann diese Reaction nur als durch die freiwerdende Jodwasserstoffsäure bewirkt erkennen, welche bekanntlich Allyljodür mit Leichtigkeit in Isopropyljodür verwandelt, während bei Abwesenheit von Jod diese Reduction nicht eintritt.

Chlorür beobachten müssen, wenn es auch nur geringe Spuren Isopropylchlorür enthalten hatte. Statt dessen ist das Gegentheil eingetreten; mein Chlorür siedet einige Grade höher als das von Oppenheim dargestellte, und wir haben folgende Reihe :

C^3H^5Cl	Diff.	C^3H^5Br	Diff.	C^3H^5J
46⁰	24,5⁰	70-71⁰	31⁰	101-102⁰

Man sieht, dafs die oben besprochene Gleichheit der Differenzen ganz illusorisch wird.

c) Allyljodür (in Gemeinschaft mit A. Henninger in Paris untersucht).

Wie in der Arbeit von Tollens und Weber angegeben, entsteht aus Allylalkohol, Jod und Phosphor leicht Allyljodür, mit keinem oder fast keinem Isopropyljodür gemengt. Es möchte diefs vortheilhafteste Methode sein, Allyljodür darzustellen.

160 Grm. Allylalkohol, 254 Grm. Jod und 20 Grm. amorpher Phosphor haben Henninger und mir einmal 282 Grm., ein andermal 262 Grm. Rohproduct geliefert, welches beim Reinigen nur geringen Verlust erlitt.

Man mischt die drei Substanzen vorsichtig und destillirt nach 24 Stunden ab, jedoch nicht die ganze Menge, sondern circa die Hälfte des gebildeten Productes, worauf man Wasser zusetzt und destillirt, so lange erheblich Oeltropfen mit dem Wasser übergehen. Man vermeidet so eine sonst unfehlbar eintretende Explosion *). Nach der Behandlung mit Kali u. s. w. beginnt das Jodür meist bei 97⁰ zu sieden, um sehr bald 100⁰ zu erreichen.

Allyljodür bietet bekanntlich bis jetzt das einzige bequeme Mittel zur Beschaffung von reinem Propylen, und meist

*) Gegen Ende der Destillation erschienen zuweilen wenig gefärbte Krystallnadeln im Kühlrohr.

wird die Berthelot'sche Methode mit Quecksilber und concentrirter Salzsäure angewandt. Diese Methode leidet an verschiedenen Uebelständen, besonders entzieht sich leicht ein Theil des Jodürs der Einwirkung, indem es in den Recipienten übergeht. Alle diese Uebelstände fallen weg, wenn man zu dem ursprünglich auch von Berthelot angegebenen Princip der Wasserstoffentwickelung mit Zink und verdünnter Säure zurückkehrt; jedoch operirt man in alkoholischer Lösung.

Wir übergiefsen granulirtes Zink mit 90 procentigem Alkohol, geben das Allyljodür hinzu und giefsen durch das Trichterrohr des Apparates concentrirte Salzsäure. Die Entwickelung beginnt sofort und ohne dafs Erwärmung nöthig wäre; das Gas enthält nur circa $^1/_8$ Wasserstoff, und in der Waschflasche sammeln sich sehr geringe Mengen ölige Flüssigkeit an.

d) Allylsulfür und Allylsulfocyanür.

Bekanntlich sind im Gegensatze zu den Haloïdäthern der Alkohole die wasserstoffärmeren Verbindungen durch viel schwereren Austausch ihres Haloïdes gegen andere Elemente oder Gruppen ausgezeichnet. So das Vinylbromür, das Chlorpropylen, das Brompropylen *); sie erinnern in dieser Hinsicht an die aromatischen Verbindungen, in denen bekanntlich auch der doppelte Austausch so schwer vor sich geht.

Ganz anders ist das Verhalten der entsprechenden Verbindungen des Allylens. Allyljodür hat, wie bemerkt, durch doppelte Zersetzung mit den betreffenden Silbersalzen die lange Reihe der von Berthelot und Luca wie Hofmann und Cahours untersuchten Allyläther geliefert, ferner mit

*) Die Angabe Dusart's, dafs Brompropylen mit Sulfocyankalium Senföl liefere, ist durch Linnemann widerlegt worden.

Sulfocyankalium oder Sulfocyansilber Senföl, mit Schwefelkalium Knoblauchöl u. s. w.

Die beiden letzteren Reactionen habe ich mit Allylbromür ausgeführt. Nach den von Berthelot und von Zinin beschriebenen Methoden läfst es sich leicht in Allylsulfocyanat überführen, und diefs zeigt den Siedepunkt 150°, besitzt die heftig irritirende Wirkung des aus Senf dargestellten Oeles und wandelt sich mit Ammoniak zu Thiosinnamin um, kurz es ist identisch mit Senföl.

0,391 Grm. gaben 0,6895 CO^2 und 0,1868 H^2O.

	berechnet	gefunden
C^4	48,48	47,73
H^5	5,05	5,20
S	32,32	—
N	14,14.	—

Es läfst sich das Senföl sogar vortheilhafter nach dieser Methode als nach der älteren aus Samen herstellen. Eine andere Methode, *Senföl* zu erhalten, ist die Destillation von allylschwefelsaurem Kali mit Sulfocyankalium; doch bilden sich hierbei ziemlich viele hoch siedende Nebenproducte, vielleicht auch das isomere, noch nicht bekannte, den Sulfocyanäthern der Fettsäurereihe entsprechende Sulfocyanallyl, da in der Fettsäurereihe diese Destillation des äthylschwefelsauren Kali's mit Sulfocyankalium nicht das Aethylsenföl, sondern den eigentlichen Sulfocyansäureäther geliefert hat.

$$C\begin{cases}= N \overset{(=)}{—} C^3H^5 \\ = S\end{cases} \qquad C\begin{cases}= N — C^2H^5 \\ = S\end{cases} \qquad CN — S — C^2H^5$$

Senföl — Aethyl-Senföl — Sulfocyanäthyl.

Auf ganz analoge Weise habe ich *Allylsulfür* oder *Knoblauchöl* erhalten; nach einigen Destillationen siedet die Hauptmenge bei 138 bis 142°, jedoch erhält man auch eine gewisse Menge höher siedender Producte, wahrscheinlich *Allylbisulfür* enthaltend. — Allylsulfür verbindet sich mit grofser Heftigkeit mit Brom; in ätherischer Lösung zusammengebracht

erhitzt sich das Gemenge zum Sieden, und beim Abkühlen krystallisiren hübsche farblose Nadeln, jedenfalls das *Allyltetrasulfür* $(C^6H^5Br^2)^2S$.

V. Versuche, den Allylalkohol mit Wasserstoff zu verbinden;

von *Demselben.*

Nachdem eine Methode aufgefunden, Allylalkohol in beliebiger Menge zu erhalten, lag es nahe, zur Erforschung der Constitution desselben neue Untersuchungen anzustellen, und besonders sein Verhalten zu nascirendem Wasserstoff einer erneuten Prüfung zu unterwerfen, da man aus der bekannten Structur der zu erwartenden Producte (ob Propyl-, ob Isopropylalkohol) mit grofser Sicherheit auf die analoge Constitution des Allylalkohols schliefsen kann.

Ich habe nascirenden Wasserstoff in saurer wie in alkalischer Flüssigkeit auf Allylalkohol wirken lassen.

In saurer Lösung. — Ich suchte mittelst Salzsäure und Zink wie Zinn die Hydrogenisation vor sich gehen zu lassen,

z. B.	110 Grm. Zinn,	200 Grm. Salzsäure,	35 Grm. Allylalkohol,
	200 „ „	500 „	80 „ „
	200 „ Zink,	370 „ „	60 „ „

doch ohne Erfolg; es bildet sich nämlich bald eine bei 46 bis 48° siedende, mit Wasser nicht mischbare, mit grüner Flamme brennende Flüssigkeit (also Allylchlorür), welche in die Vorlage übergeht, bei öfterem Zurückgiefsen jedoch bald ganz verschwindet.

Nach beendeter Reaction wurde von der sauren Flüssigkeit das Flüchtige abdestillirt, der Alkohol hieraus mit kohlensaurem Kali geschieden und getrocknet. Es waren wenige

Gramm, welche allylartig rochen, den Siedepunkt 90 bis 100°, besafsen, jedoch, wie es schien, auch Spuren höher Siedendes enthielten. Aus der sauren Metalllösung zog Aether eine geringe Menge einer Silber reducirenden Säure aus. Nähere Versuche anzustellen war bei der geringen Menge nicht möglich. Jedenfalls hat sich zuerst Allylchlorür gebildet, welches sich als solches verflüchtigte oder vielleicht theilweise in Propylen verwandelt der Untersuchung sich entzog.

Nach den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen zu urtheilen, hat eine Bildung von Propyl- oder Isopropylalkohol nicht stattgefunden.

Ein besseres Resultat haben Versuche zur Hydrogenisation mittelst Zink und Schwefelsäure geliefert.

Zu 100 Grm. Zink und 50 Grm. Allylalkohol wurden 190 Grm. Schwefelsäure, mit 4 bis 5 Theilen Wasser gemengt, allmälig zugesetzt. Die Mischung befand sich hierbei in einem abgekühlten, mit Trichterrohr und Rückflufskühler versehenen Kolben.

Bis zuletzt dauerte lebhafte Wasserstoffentwickelung und blieb der Allylgeruch.

Der wieder gewonnene Alkohol wurde fractionirt :

Unterhalb 90° ging Nichts,
von 90 bis 94° gingen 10 Grm.,
von 94 bis 98° gingen 15 Grm. über.

Wie ich häufig Gelegenheit hatte zu bemerken, erhöhen geringe Wassermengen, welche bekanntlich mit Potasche nicht zu entfernen sind, den Siedepunkt des Allylalkohols beträchtlich.

Ich habe deshalb das Product gleich in Derivate übergeführt, welche sich von den entsprechenden des Isopropyl- und Propylalkohols unterscheiden.

Vergleichen wir die Siedepunkte der betreffenden Bromüre, so sehen wir, dafs das Isopropylbromür 10 Grad

niedriger siedet als Propyl- und Allylbromür; es wird also durch Fractionirung der gemengten Bromüre leicht erkannt.

Der Isopropylalkohol als der leichtest flüchtige der drei Alkohole mufs sich in der niedrigsten Fraction befinden; deshalb wurden die von 90 bis 94° destillirten 10 Grm. mit 18 Grm. Phosphorbromür behandelt. Das erhaltene Bromür ging zu $^3/_4$ zwischen 69 und 71°, zu $^1/_4$ zwischen 71 und 75° über, und nach einigen Rectificationen völlig zwischen 69 und 71°.

0,4602 Grm. gaben 0,4965 CO^2 und 0,178 H^2O.

	Berechnet	Gefunden
C^3	29,75	29,42
H	4,13	4,30
Br	66,12	—

Es ist also die niedere Fraction des mit Zink und Schwefelsäure behandelten Alkohols reiner Allylalkohol, frei von Isopropyl- und Propylalkohol. Die höhere Fraction konnte etwa entstandenen normalen Propylalkohol (Siedepunkt 96 bis 98°) enthalten, neben unverändertem Allylalkohol; deshalb habe ich Gebrauch von der Eigenschaft des Allyljodürs gemacht, mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodür überzugehen, welches sich durch Destillation vom Propyljodür scheiden läfst.

Die erhaltenen 10 Grm. wurden mit 10 Grm. weifsem Phosphor und 35 Grm. Jod sehr vorsichtig gemengt; nach erfolgter Reaction wurde zuerst trocken, nachher unter Zusatz von etwas Wasser erwärmt, bis zuletzt die Masse farblos wurde. Nach einigen Tagen wurde abdestillirt, mit Jod bis zur Färbung, mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung versetzt u. s. w.

Es wurden 13 Grm. bei 89 bis 93° siedendes Jodür erhalten, dessen gröfste Menge bei 89 bis 91° überging.

0,5223 Grm. gaben 0,6835 Jodsilber und 0,0178 Ag = 74,73 pC. Jod; berechnet für Isopropyljodür 74,71 pC.

Zwischen 92 und 93° destillirten wenig braun gefärbte Tropfen, Nichts unterhalb 89° und oberhalb 93°. Es ist also kein Propyljodür vorhanden.

Bei einem folgenden Versuche wurde Allylalkohol mit gröfseren Mengen Zink und Schwefelsäure behandelt, abdestillirt und von Neuem derselben Behandlung unterworfen. 41 Grm. Allylalkohol auf diese Weise successive mit 350 Grm. Zink und 500 Grm. Schwefelsäure behandelt, lieferten eine geringe Menge hauptsächlich bei 90 bis 92°, dann bis 97° übergehenden, reizend riechenden Alkohols.

Nach diesen Versuchen glaube ich, als bewiesen ansehen zu können, dafs Allylalkohol mit Zink und Schwefelsäure keinen Wasserstoff aufnimmt und sich weder in Propyl- noch in Isopropylalkohol verwandelt.

Es war immerhin möglich, dafs *in alkalischer Flüssigkeit* die Addition besser von Statten gehen würde, da in anderen Fällen häufig Verschiedenheiten, je nach der Art der Reaction, beobachtet worden sind; so z. B. beim Sulfobenzolchlorid und dem Aldehyde. Uebrigens war das Gelingen von vorn herein wenig wahrscheinlich, da Erlenmeyer seinen allerdings nur wenige Gramm betragenden Allylalkohol nicht in Propylalkohol überführen konnte, und schon glaubt, dafs diese Umwandlung nicht stattfindet *).

Um so nöthiger war es, das Verhalten des Allylalkohols mit gröfseren Mengen neu zu prüfen, da Linnemann behauptet, mit Natriumamalgam aus Acroleïn die beiden Propylalkohole bekommen zu haben, was freilich von Erlenmeyer, so wie vor kurzem von Claus widerlegt worden ist.

Ich suchte diefs zu entscheiden durch Vergleichung der Wasserstoffmengen, welche gleiche Quantitäten Natrium-

---

*) Zeitschrift für Chemie 1864, 646.

amalgam einerseits mit Wasser, andererseits mit einer gleichen Quantität stark überschüssigen Allylalkohols entwickeln.

Es wurden deshalb in zwei gleichen Kolben je 100 Grm. 1procentiges Natriumamalgam, einerseits (A) mit 100 Grm. Wasser und 15 Grm. Allylalkohol, anderseits (B) mit 115 Grm. Wasser in Berührung gebracht. Die Kolben waren mit Caoutchoucstopfen und zweimal gebogenen Röhren versehen. Beide Kolben befanden sich in demselben Wasserbade und die Entwickelungsröhren reichten bis an die Wölbung des umgestürzten, mit Wasser gefüllten Kolbens.

Die Wasserstoffentwickelung ging in dem mit Alkohol beschickten Kolben A nicht langsamer, sondern zuerst sogar etwas lebhafter vor sich als in B, wohl in Folge der gröfseren Beweglichkeit der Flüssigkeit. Nach 3 Tagen hörte in A die Gasentwickelung auf, in B dauerte sie einige Tage länger.

Es waren entwickelt bei 758 MM. Druck und 21° C.:

	in A 411,2 CC.	in B 417 CC. Wasserstoff
entsprechend	369 CC.	374 CC.

bei 0° und 760 MM. Druck.

Der Rückstand der Kolben sättigte an Normaloxalsäure:
in A 36,7 CC., entsprechend 0,8514 Grm. Na oder 413,2 CC. H,
in B 37,3 CC., entsprechend 0,8654 Grm. Na oder 420 CC. H,

Also sind entwickelt

in A 89,30 pC. in B 89,05 pC.

der nach dem gefundenen Natron berechneten Wasserstoffmenge.

Die Flüssigkeit vom Versuch A wurde hierauf 14 Tage mit $5^1/_2$ Pfd. 1 procentigem Natriumamalgam in Berührung gebracht, darauf durch systematische Destillation und Abscheidung mit kohlensaurem Kali der Allylalkohol (12 Grm.) wieder gewonnen; er zeigte nach dem Trocknen denselben Siedepunkt, wie der mit Zink und Schwefelsäure behandelte, denn $^3/_5$ gingen bis 95°, $^2/_5$ bei 95 bis 98° über, Nichts unter 91°. Er roch stark nach Allylalkohol.

Aus diesem Versuch geht hervor, dafs auch mit Natriumamalgam Allylalkohol keinen Wasserstoff aufnimmt und dafs weder Isopropyl- noch Propylalkohol entsteht.

VI. Verbindungen des Allylalkohols mit Brom und Chlor;

von *Demselben.*

Nachdem constatirt worden, dafs freier Allylalkohol sich nicht hydrogenisirt, blieb noch die Möglichkeit, dafs durch vorläufige Verbindung desselben mit Chlor oder Brom und Ersetzung dieser durch Wasserstoff der beabsichtigte Zweck erreicht werden könnte. Das Gegentheil ist durch die Untersuchungen von Markownikoff*) schon wahrscheinlich gemacht; er erhielt nämlich durch Zersetzung der Bromverbindung des Allylalkohols mit Natriumamalgam eine „alle Eigenschaften des Allylalkohols zeigende“ Flüssigkeit, und dieselbe Regeneration geht nach Markownikoff auch mit dem Bromür des Allyläthyl-Aethers vor sich **); doch war bei der Wichtigkeit des Gegenstandes unumgänglich nöthig, sich über diesen Punkt völlige Gewifsheit zu verschaffen.

a) *Allylalkoholchlorür.*

Zu einem ersten Versuche wurde überschüssiger Allylalkohol mit seinem vierfachen Gewicht Wasser gemengt in eine Flasche mit Chlor geschüttet. Die Verbindung fand augenblicklich unter starker Wärmeentwickelung statt, und es lagerte sich eine schwere ölige Flüssigkeit unter dem Wasser ab. Es gelang mir, eine constant bei 180 bis 184°

*) Zeitschrift für Chemie 1864, 68.

**) Zeitschrift für Chemie, n. F., I, 554.

unter 741,6 MM. Druck siedende Flüssigkeit daraus abzuscheiden, deren Hauptmenge bei 182° überging, und welche genau stimmende Zahlen ergab. (Siehe u. I.)

Aufserdem hatten sich Allylchlorür und eine oberhalb 200° siedende, leicht zersetzliche Flüssigkeit gebildet.

Um die möglicherweise durch Einwirkung von Wasser gebildete Complication zu verhüten, wurde ein andermal trockenes Chlorgas in 100 Grm. gut abgekühlten Allylalkohol geleitet.

Er hatte nach 9 Stunden um 80 Grm. zugenommen; nach dem Waschen und nach dem Trocknen mit Potasche blieben 107 Grm., und die starke Kohlensäureentwickelung bewies, dafs sich auch hier viel Salzsäure gebildet hatte.

Aus dem Waschwasser liefs sich etwas Allylalkohol wiedergewinnen. Die ölige Flüssigkeit wurde im Sandbade destillirt, wobei plötzlich bei 110° eine innere Zersetzung stattfand, die Flüssigkeit sich schwärzte und heftig überschäumte.

Deshalb wurde Alles wieder vereinigt und im partiellen Vacuum destillirt; bei 100 MM. Druck stieg das Thermometer langsam auf 170°, und bei 180° zersetzte sich der Rückstand zu einer theerartigen Masse.

Da sich das Hauptproduct unzersetzt bei gewöhnlichem Druck destilliren läfst, so unterwarf ich das im Vacuum unterhalb 170° Destillirte einer wiederholten Fractionirung, und erhielt so eine, bei 180 bis 190° siedende Flüssigkeit, aus welcher für die Analyse eine Portion 182 bis $182^1/_2$° herausfractionirt wurde. (II.)

I. 0,446 Grm. des durch Einwirkung von Chlor auf wässerige Lösung von Allylalkohol erhaltenen Productes gaben 0,4574 CO^2 und 0,1881 H^2O.

II. 0,4955 Grm. gaben 0,4948 CO^2 und 0,2065 H^2O.

III. 0,4213 Grm. gaben 0,9245 AgCl.

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
C^3	27,91	27,97	27,23	—
H^6	4,65	4,69	4,63	—
Cl^2	55,04	—	—	54,28
O	12,40	—	—	—

Das spec. Gew. ergab sich zu 1,3799 bei 0° und 1,3681 bei $11^1/_2$° C. Der Geschmack ist brennend gewürzhaft, der Geruch täuschend dem des Dichlorhydrins ähnlich.

Das Chlorür löste sich, mit Natriumamalgam in Berührung, nach einiger Zeit im vorhandenen Wasser, und zugleich entstand der characteristische Allylgeruch. Durch Destillation u. s. w. liefs sich eine geringe Menge Alkohol abscheiden, welche denselben Geruch zeigte, und mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entschieden Acroleïn entstehen liefs. Leider liefs die geringe Menge weitere Versuche unthunlich erscheinen.

b) *Allylalkoholbromür*, $C^3H^6Br^2O$.

Eine Hauptschwierigkeit beim Arbeiten mit dem Chlorür war die durch Bildung von Nebenproducten veranlafste geringe Ausbeute bei der Darstellung. Ein besseres Resultat liefs sich bei Anwendung der analogen Bromverbindung erwarten, wenn auch deren Reinigung nach Markownikoff nicht ganz leicht zu sein schien.

50 Grm. Allylalkohol, 200 Grm. Wasser und 120 Grm. Brom wurden vorsichtig gemischt; auch mit so verdünntem Allylalkohol bringt das Brom ein Zischen hervor wie heifses Eisen mit Wasser. Bei späteren Darstellungen habe ich das Brom durch allmälige Verdunstung innerhalb eines gröfseren Gefäfses mit dem Alkohol in Berührung gebracht.

Das Product, ein schweres Oel, wurde gewaschen und dann mit Wasserdampf aus gleichfalls erhitztem Kolben übergetrieben. Bei der späteren Destillation im Vacuum ging

die Hauptmenge bei 119 bis 125° über und blieb nur wenig im Rückstande.

I. 0,7455 Grm. gaben 0,466 CO^2 und 0,1883 H^2O.

II. 0,414 Grm. gaben 0,6935 AgBr und 0,0135 Ag.

III. 0,434 Grm. gaben 0,7427 AgBr und 0,0015 Ag.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C^3	16,51	17,05	—	—
H^6	2,75	2,81	—	—
Br^2	73,39	—	73,70	73,08
O	7,35	—	—	—

Der Siedepunkt liegt bei 120 bis 125° unter 9 MM. Druck; rechnet man, wie man es wohl ohne grofsen Fehler thun kann (Glycerin siedet im Vacuum bei 180°, an der Luft bei 280°), 100° als Differenz zwischen den Siedepunkten im Vacuum und unter gewöhnlichem Druck, so ergiebt sich annähernd die von Markownikoff gefundene Zahl 221° *).

51 Grm. dieses Bromürs, 300 Grm. Wasser und 4000 Grm. 1 procentiges Natriumamalgam wurden zusammengebracht; das Bromür löste sich nach wenigen Tagen auf, und aufs Deutlichste trat der Allylgeruch hervor. Der nach drei

*) In Verbindung mit dem Allylalkoholbromür steht eine Flüssigkeit, welche ich erhielt, als ich, nach Art der gewöhnlichen Darstellungen von Alkoholbromüren, Allylalkohol mit amorphem Phosphor und Brom behandelte.

Es bildete sich eine ölartige Flüssigkeit, welche nach dem Waschen und Trocknen gegen 90° anfing zu destilliren, also kein Allylbromür enthielt. Zuerst ging etwas Allylalkohol über, und aus dem Rückstande wurde durch Destillation mit Wasserdampf sowie im Vacuum eine farblose ölartige Flüssigkeit isolirt, welche bei neuer Rectification unter 124 MM. Druck bei 140 bis 145° überging und bei der Analyse 12,56 pC. Kohlenstoff, 2,13 pC. Wasserstoff und 77,04 pC. Brom lieferte. Diefs deutet auf ein Gemenge, vielleicht ein durch Destillation nicht trennbares Gemisch von Allylalkoholbromür mit Allyltribromür, entstanden, weil die Affinität des Phosphors zum Brom nicht genügt, das letztere an der Verbindung mit der Allylgruppe zu hindern.

Wochen durch systematisches Destilliren u. s. w. gewonnene Alkohol (10 Grm.) destillirte wie alle früheren von Hydrogenisationen wiedergewonnenen völlig zwischen 90 und 100°, und zeigte den characteristischen, nach einiger Zeit hervortretenden Geruch in hohem Grade. Zum Beweise, dafs es wirklich Allylalkohol war ohne Beimengung irgend eines Propylalkohols, habe ich ihn mit Phosphorbromür behandelt.

Ich erhielt ein zwischen 70 und 71° siedendes, wie Allylbromür riechendes Bromür, welches mit Brom unter sehr starker Erwärmung bei 215 bis 225° siedendes Allyltribromür lieferte, aus dem bei niederer Temperatur Nichts abdestillirte.

0,4878 Grm. der bei 70 bis 71° siedenden Flüssigkeit gaben 0,534 CO^2 und 0,1835 H^2O.

	Berechnet	Gefunden
C^3	29,75	29,86
H^5	4,1	4,18
Br	—	—

Es folgt hieraus, dafs wirklich mit Natriumamalgam aus Allylalkoholbromür nur wieder Allylalkohol regenerirt wird, und dafs der Allylalkohol unfähig ist, mit den gewöhnlichen Reductionsmitteln Wasserstoff aufzunehmen.

Es sei mir schliefslich erlaubt, auf einen Versuch kurz hinzuweisen, welchen ich angestellt habe in der Absicht, das aus dem Allyltribromür zu erhaltende Diallyl mit anderen bekannten Substanzen zu vergleichen.

Aus 22 Grm. Allylbromür und 28 Grm. Brom wurden 41 Grm. fast völlig bei 216 bis 220° siedendes Allyltribromür erhalten *).

Dieses wurde in ätherischer Lösung von Natrium lebhaft unter Bildung einer blauen, bald weifs werdenden Schicht

*) Wegen ungünstiger Temperaturverhältnisse habe ich das Allyltribromür nicht krystallisiren können.

angegriffen. Doch entwickelten sich fortwährend Gase, welche sogar nach dem Passiren durch Brom mit leuchtender Flamme brannten, jedoch ammoniakalische Silberlösung nicht fällten.

Leider gerieth ein Tröpfchen Wasser in das Kölbchen, so dafs ich nicht sagen kann, ob das Natrium völlig als solches oder theilweise als Natron gewirkt hat.

Beim Destilliren des Kolbeninhalts erhält man in höherer Temperatur eine schwere Flüssigkeit; aus dem zuerst übergegangenen Aether dagegen war es mir unmöglich, etwas anderes zu isoliren. Die schwere Flüssigkeit ihrerseits ging nach einigen Destillationen fast völlig zwischen 140 und 143° über.

I. 0,5532 Grm. gaben 0,3722 CO^2 und 0,1035 H^2O.

II. 0,3155 Grm. gaben 0,5394 AgBr und 0,034 Ag.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C^3	18	18,35	—
H^4	2	2,08	—
Br^2	80	—	80,74.

Es ist eine farblose, ölartige, mit irritirendem Geruch begabte Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Allylenbromürs, des zweifach-bromwasserstoffsauren Glycids und des Bibrompropylens.

Sie verbindet sich energisch mit Brom, indem sie annähernd 1 Mol. desselben aufnimmt, wie durch einen besonderen Versuch constatirt wurde.

Der Siedepunkt 140 bis 143° stimmt nicht mit dem für die bezeichneten Flüssigkeiten angegebenen überein; denn das Allylenbromür siedet bei 127 bis 132°, das Epibibromhydrin bei 151 bis 152°, das Bibrompropylen endlich bei 120°. Wohl aber besitzt diesen Siedepunkt ein von Fittig und Pfeffer *) erhaltenes Bromür, welches diese Forscher

*) Diese Annalen CXXXV, 367.

jedoch als aus einem Gemenge von Allylen- und Propylenbromür bestehend betrachten. Nach den Resultaten meiner Analyse sowie der Bromaddition kann ich nicht unmittelbar dasselbe für meine Flüssigkeit annehmen, sondern mufs späteren Untersuchungen die Aufklärung dieses Punktes überlassen.

Eine Verbindung von Allylalkohol mit Jod existirt ebenfalls. Bei einem Versuche, im Allylalkohol durch die Lieben'sche Jodoformreaction die Gegenwart eines Propylalkohols nachzuweisen, erhielt ich nämlich kein Jodoform, wohl aber eine schwere ölige, sich mit Kali entfärbende Flüssigheit, und diese bildet sich stets beim Zusammenkommen von Allylalkohol mit Jod; vielleicht ist sie $C^8H^6J^2O$.

Fassen wir das Resultat der eben beschriebenen Versuche noch einmal zusammen.

Nach Untersuchung des zuerst beschriebenen Ameisensäure-Allyläthers ist es gelungen, eine Methode zur Darstellung beliebiger Mengen Allylalkohol zu gewinnen und deren nähere Umstände zu pracisiren.

Mit dem nur auf diese Weise in genügender Menge zu erhaltenden Allylalkohol habe ich darauf die Vermuthung, dafs er nicht im Stande sei, sich direct mit nascirendem Wasserstoff zu verbinden, zur Gewifsheit erhoben.

Es steht diefs im Einklange mit den Beobachtungen von Erlenmeyer am Allylalkohol, von Markownikoff am Allylalkoholbromür und Aethylallyläther, welche alle sich nicht zu hydrogenisiren schienen. Dagegen steht diefs Resultat im Widerspruch mit den von Linnemann *) gemachten Angaben hinsichtlich der Hydrogenisation des Acroleïns, wobei dieser Chemiker Propyl- und Isopropylalkohol

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. III, 257.

erhalten hat, oder vielmehr er hat aus dem entstehenden Producte mit Jodphosphor Isopropyljodür darstellen können.

Wie früher Erlenmeyer *) und neuerdings Claus **) bemerken, hat sich jedoch in Linnemann's Versuchen, abgesehen vom normalen Propylalkohol, dessen Gegenwort dort wohl mehr als problematisch ist, das Isopropyljodür erst beim Behandeln mit Jodwasserstoff gebildet, und zwar aus dem unveränderten Allylalkohol. Claus hat die Linnemann'schen Versuche wiederholt und wirklich nur Allylalkohol als Reactionsproduct von Zink und Salzsäure auf Acroleïn erhalten.

Dieses Resultat ist eine directe Bestätigung der meinigen.

Die Versuche, welche aus Acroleïn durch Hydrogenisation Allylalkohol, sowie durch Oxydation des letzteren wieder Acroleïn ergeben haben, lassen keinen Zweifel, dafs diese beiden Substanzen sich zu einander verhalten wie ein Aldehyd zum betreffenden Alkohol oder wie das Aceton zum Isopropylalkohol.

Ein Aldehyd mufs durch Oxydation in die betreffende Säure übergehen, während der Kohlenstoff des Acetons bei der Oxydation sich in einfachere Gruppen zertheilt. Da nun nach den vorhandenen Daten wohl kaum bezweifelt werden kann, dafs Acroleïn mit Silberoxyd in Acrylsäure übergeht, so kann dasselbe nicht die Constitution eines Acetons mit Mittelgruppe CO haben, sondern mufs die Endgruppe COH der Aldehyde besitzen.

*) Diese Annalen CXXXIX, 225 Anm.

**) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1870, 404.

Kolbe nimmt in seiner Abhandlung über Glycerinderivate *) die Acetonlagerung des Acroleïns an und sucht die Bildung der Acrylsäure durch die Gleichung

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH\end{matrix}\right\}CO + O = (CH^3)C[CO]OH$$

zu erklären. Diese Gleichung schliefst einige, wie mir scheint, gezwungene Annahmen ein **). Viel besser jedoch scheinen mir die bis jetzt bekannten Thatsachen mit den folgenden ja auch fast allgemein angenommenen Formeln übereinzustimmen :

CH^2	CH^2	CH^2
‖	‖	‖
CH	CH	CH
|	|	|
COH	CH^2OH	COOH
Acroleïn	Allylalkohol	Acrylsäure.

Diese Formel giebt Aufschlufs darüber, dafs der Allylalkohol, obgleich er eine ungesättigte Verbindnng ist, sich nicht mit Wasserstoff verbindet. Während Brom mit grofser Leichtigkeit die doppelte Bindung des Kohlenstoffs sprengt, ist Wasserstoff nicht im Stande dazu, und kann sich sogar im Momente der Entfernung des Broms nicht in die Lücken drängen.

Ich erinnere an das analoge Verhaten des Benzols, welches sich mit Brom verbindet, jedoch nicht mit Wasserstoff.

Im Gegensatz hierzu hydrogenisirt sich die Zimmtsäure mit Leichtigkeit, und wer einmal Hydrozimmtsäure gemacht hat, kann sich des Gedankens nicht erwehren, dafs eine radicale Verschiedenheit in der Lagerung der betreffenden Gruppen des Allylalkohols und der sogenannten Phenylacrylsäure oder Zimmtsäure besteht.

Früher schon ist von **Glaser** eine Formel der Zimmtsäure vorgeschlagen worden, in welcher statt doppelter

*) Diese Annalen CL, 349.

**) Vgl. Claus a. a. O.

Bindung der betreffenden Kohlenstoffatome zwei an demselben Kohlenstoff befindliche freie Affinitäten vorhanden sind. Eine ähnliche Formel (Formel V in Erlenmeyer's Studien über aromatische Verbindungen), zu welcher man durch Interpretation der Bertagnini'schen Synthese, wie ich glaube, auf sehr natürliche Weise gelangt *), paſst am Besten zu den Thatsachen und erklärt leicht, warum dieselbe im Gegensatze zum Allylalkohol sich mit H^2 verbindet.

$$C^6H^5-\overset{\prime\prime}{C}-CH^2-COOH$$

Zimmtsäure (zwei freie Affinitäten).

$$CH^2=CH-CH^2OH$$

Allylalkohol (doppelte Bindung).

$$C^6H^5-CH=CH-COOH$$

Zimmtsäure (doppelte Bindung).

Die von Glaser gebrauchte Formel $C^6H^5-CH^2-\overset{\prime\prime}{C}-COOH$ halte ich nicht für richtig, weil eine so constituirte Säure als Zwischenstufe der Oxydation Alphatoluylsäure liefern müſste, was bis jetzt bei der Zimmtsäure nicht beobachtet ist.

Alphatoluylsäure hat dagegen Kraut aus der mit Zimmtsäure isomeren Atropasäure erhalten, und zeigte die aus letzterer entstehende hydrogenisirte Säure nicht leichte Verschiedenheiten von der Hydrozimmtsäure, so würde ich der Atropasäure entschieden die frühere Glaser'sche Formel $C^6H^5-CH^2-\overset{\prime\prime}{C}-COOH$ beilegen.

Ich bin beschäftigt, zur Aufklärung der besprochenen Fragen, den Allylalkohol zu oxydiren und die Acrylsäure in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Ferner hat mir die Behandlung des Allylalkohols mit Kalihydrat interessante Resultate geliefert, welche ich hoffe, demnächst zu veröffent-

---

*) $C^6H^5-C(OH) + CH^2(H)-COCl = C^6H^5-\overset{\prime\prime}{C}-CH^2-COCl + H^2O$
Bittermandelöl Acetylchlorür Cinnamylchlorür

$= C^6H^5-\overset{\prime\prime}{C}-CH^2-COOH + HCl$
Zimmtsäure.

lichen; auf diese Weise gelingt nämlich die Umwandlung des Allylalkohols in *normalen* Propylalkohol.

Abschnitt I ist in Bonn, II und IV sind im Wurtz'schen Laboratorium in Paris, die Bemerkungen zu II sowie III, V und VI sind bis auf einige in Göttingen hinzugefügte Versuche im Universitäts-Laboratorium in Coimbra ausgeführt worden.

Universitäts-Laboratorium in Göttingen, August 1870.

Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids und des Phosphorbromids auf verschiedene Aether;

von *L. Henry* *).

Ich habe bereits wiederholt **) die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Verschiedenheit gelenkt, welche bezüglich der Einwirkung der Chlorverbindungen der negativen Radicale im Allgemeinen und namentlich des Fünffach-Chlorphosphors und des Fünffach-Bromphosphors für das Hydroxyl (HO) einerseits und die entsprechenden Aethergruppen: das Methoxyl (CH_3O), das Aethoxyl (C_2H_5O) u. s. w. andererseits existirt.

Während das Hydroxyl (HO), welches auch seine Function sei: die eines Alkohols, einer Säure oder eines Phenols, leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur bei der Ein-

---

*) Aus Compt. rend. LXXI, 314 mitgetheilt.

**) Bulletin de l'Académie de Belgique [2] XXVII, 691; XXVIII, 211, 399 und 552.

wirkung von PCl_5 oder PBr_5 durch ein Atom Chlor oder Brom ersetzbar ist, erleiden die Aethergruppen: das Methoxyl, Aethoxyl u. s. w. unter denselben Umständen keine derartige Zersetzung und widerstehen dieselben der Einwirkung der genannten Agentien. Ich will in der vorliegenden Mittheilung einige neue Reactionen zur Unterstützung dieser allgemeinen Ansicht kennen lehren.

I. *Glycolsaures Aethyl und milchsaures Aethyl* *). — Man kennt die Einwirkung, welche der Fünffach-Chlorphosphor und der Fünffach-Bromphosphor auf die zweiatomigen und einbasischen Säuren (Alkoholsäuren), wie z. B. die Glycolsäure $C_2H_2O\left\langle{HO \atop HO}\right.$, ausüben.

Es war vorauszusehen, dafs bei Einwirkung derselben Verbindungen die Aether dieser Säuren, Aether welche gleichzeitig einatomige Alkohole sind, in derselben Weise, unter Ersetzung von (HO) durch Cl oder Br, ätherificirt und zwar zu Aethern der einfach-gechlorten oder einfach-gebromten entsprechenden einatomigen und einbasischen Säure umgewandelt werden würden. Diese Erwartung ist durch den Versuch bestätigt worden.

Der Fünffach-Chlorphosphor und der Fünffach-Bromphosphor wirken energisch und schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das glycolsaure und das milchsaure Aethyl ein; es entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure; nach der Zerstörung des entstandenen Phosphoroxychlorids oder Phosphoroxybromids mittelst Wasser bleibt der gebildete neue Aether in Form einer Flüssigkeit,

*) Das milchsaure Aethyl, von welchem hier die Rede ist, ist das paramilchsaure $\begin{cases} CO, C_2H_5O \\ \vert \\ CH, HO \\ \vert \\ CH_3 \end{cases}$.

welche in Wasser unlöslich und specifisch schwerer als dieses ist; man wascht diese Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und trocknet sie mittelst Chlorcalcium.

Ich habe auf diese Art das chloressigsaure und das bromessigsaure Aethyl, das chlorpropionsaure und das brompropionsaure Aethyl *) erhalten.

Mit Ausnahme des brompropionsauren Aethyls sind alle Producte bereits gut bekannt und besitzen sie Eigenschaften, an welchen sie leicht erkannt werden können; ich werde mich bei ihnen nicht aufhalten. Das *brompropionsaure Aethyl*, welches meines Wissens noch nicht beschrieben worden ist, verdient eine eingehendere Erwähnung.

Es ist in allen Punkten der correspondirenden Chlorverbindung analog: eine farblose, klare, leichtbewegliche Flüssigkeit von ätherartigem stechendem Geruch, unlöslich in Wasser, von specifischem Gewichte 1,396 bei + 11°, ohne Zersetzung bei 159 bis 160° (uncorrigirt) siedend. 0,7134 Grm. dieser Verbindung gaben 0,7392 AgBr, was 44,09 pC. Br entspricht; die Formel $C_3H_4Br(C_2H_5)O_2$ verlangt 44,19 pC. Br.

Diese Einwirkungen müssen der Theorie nach vor sich gehen zwischen 1 Mol. glycolsaurem oder milchsaurem Aethyl und 1 Mol. PCl_5 oder PBr_5; in der Wirklichkeit verhält sich die Sache anders, denn wenn man den Aether und die Phosphorverbindung nach diesem Verhältnifs anwendet, bleibt ein Theil der letzteren unverändert. Es geht nämlich neben der Hauptreaction: der von PCl_5 oder PBr_5 auf den Aether, noch eine secundäre Einwirkung vor sich: das

---

*) $\begin{cases} CO, C_2H_5O \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_3 \end{cases}$ und $\begin{cases} CO, C_2H_5O \\ | \\ CHBr. \\ | \\ CH_3 \end{cases}$

Phosphoroxychlorid $POCl_3$ und das Oxybromid $POBr_3$ wirken ihrerseits auf das Alkohol-Hydroxyl (HO) des ursprünglichen Aethers ein, um die complicirten Phosphorsäureäther hervorzubringen. Das ist eine ähnliche Reaction, wie die vor Kurzem von Heintz *) beschriebene des Chlorkohlenoxyds $(CO)Cl_2$ und des chlorkohlensauren Aethyls $CO\begin{matrix}\diagup C_2H_5O \\ \diagdown Cl\end{matrix}$ auf das glycolsaure Aethyl.

Es geht hieraus hervor, dafs die schliefslich zu erhaltende Ausbeute dieser Reactionen an gechlortem und gebromtem Aether viel geringer ist, als die Theorie es erwarten läfst.

Ich habe mich für jetzt, trotz des Interesses, welches diese Verbindungen bieten, nicht dabei aufgehalten, diese complicirten Phosphorsäureäther zu untersuchen; diese Producte sind wahrscheinlich nicht flüchtig, welcher Umstand ihre Reinigung erschweren mufs.

II. *Aepfelsaures und weinsaures Aethyl.* — Das Phosphorchlorid PCl_5 wirkt auch mit grofser Lebhaftigkeit und schon in der Kälte auf das äpfelsaure Aethyl, $C_4H_4(C_2H_5)_2O_5$ **), ein; die Einwirkung dieser Verbindung auf das weinsaure Aethyl, $C_4H_4(C_2H_5)_2O_6$, ist viel weniger lebhaft, und es ist nöthig, gelinde zu erwärmen. Man verfährt in der vorher angegebenen Weise, um das entstandene Product abzuschei-

*) Diese Annalen CLIV, 257 (Juni 1870).

**) Ich habe das äpfelsaure Aethyl durch die Einwirkung des Aethyljodürs auf äpfelsaures Silber $C_4H_4Ag_2O_5$ bei Gegenwart von wasserfreiem Aether dargestellt; die Reaction geht bei der Siedetemperatur des Aethers rasch vor sich; man verjagt diesen durch Destillation; nach diesem Verfahren läfst sich das äpfelsaure Aethyl leicht in reinem Zustand erhalten. Ich habe hinzuzufügen, dafs dieses Verfahren bereits von Berthelot zur Darstellung des weinsauren Aethyls mit Vortheil angewendet worden ist.

den und zu reinigen. Bezüglich der Ausbeute sind für diese Reactionen dieselben Bemerkungen zu machen, die ich schon im Vorhergehenden ausgesprochen habe.

Ich konnte erwarten, dafs, wie in dem vorhergehenden Falle, das Alkohol-Hydroxyl (HO) ätherificirt und durch ein Atom Chlor ersetzt werde, unter Bildung von *einfach-gechlortem bernsteinsaurem Aethyl*, $C_4H_3Cl(C_2H_5)_2O_4$, bei Anwendung von äpfelsaurem Aethyl und von *zweifach-gechlortem bernsteinsaurem Aethyl*, $C_4H_2Cl_2(C_2H_5)_2O_4$, bei Anwendung von weinsaurem Aethyl. Der Erfolg der Versuche war jedoch nicht dieser Erwartung entsprechend.

Ich habe bei der Operation mit äpfelsaurem Aethyl *fumarsaures Aethyl*, $C_4H_2(C_2H_5)_2O_4$, und bei der Operation mit weinsaurem Aethyl *einfach-gechlortes maleïnsaures Aethyl*, $C_4HCl(C_2H_5)_2O_4$, erhalten.

Das äpfelsaure und das weinsaure Aethyl verhielten sich somit unter diesen Umständen wie die freie Aepfelsäure und die freie Weinsäure; bekanntlich geben diese Säuren bei der Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor *Fumarylchlorid*, $(C_4H_2O_2)Cl_2$, und *Chloromaleylchlorid*, $(C_4HClO_2)Cl_2$, welche Producte bei der Behandlung mit Wasser sich zu Fumarsäure *) und Chloromaleïnsäure **) umwandeln.

Das *fumarsaure Aethyl* ist dem bernsteinsauren Aethyl ähnlich; es ist eine farblose, klare, nur schwach riechende Flüssigkeit, welche gegen 225° siedet; sein specifisches Gewicht ist = 1,106 bei 11°. Durch Behandlung desselben mit starken Basen läfst sich ohne Schwierigkeit Fumarsäure erhalten, deren Identität leicht festzustellen ist.

Das *chloromaleïnsaure Aethyl* ist eine ölige, ziemlich dicke Flüssigkeit, von fadem, ziemlich unangenehmem Geruch

---

*) Liés-Bodart, Compt. rend. XLIII, 391 [diese Annalen C, 325].

**) Perkin und Duppa, Compt. rend. L, 441 [diese Annalen CXV, 105].

und dem specifischen Gewichte 1,15 bei 11°, welche zwischen 250 und 260° siedet. 0,4311 Grm. dieses Körpers gaben 0,3060 AgCl, was 17,55 pC. Cl entspricht; die Formel $C_4HCl(C_2H_5)_2O_4$ verlangt 17,19 pC. Cl.

Man kann hieraus die Schlufsfolgerung ziehen, *dafs bei Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor und Fünffach-Bromphosphor die neutralen Aether der Alkoholsäuren sich so, wie die ihnen entsprechenden freien Säuren selbst, verhalten, bis auf das Unverändertbleiben der dem Säure-Hydroxyl* (HO) *entsprechenden Gruppen* (CH_3O), (C_2H_5O) *u. s. w.*

Ich habe der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors eine grofse Zahl anderer *neutraler* Aether unterworfen : so den gewöhnlichen Aether $(C_2H_5)_2O$, das essigsaure, das buttersaure, das valeriansaure Aethyl, das benzoësaure Methyl und das benzoësaure Aethyl, das kohlensaure Aethyl und das chlorkohlensaure Aethyl $(CO)Cl(C_2H_5O)$, das oxalsaure, das bernsteinsaure und das fumarsaure Aethyl, das glycolsaure Aethyl $C_2H_2O(C_2H_5O)_2$ u. a.; alle diese Aetherarten bleiben, wenn mit Fünffach-Chlorphosphor bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, unverändert. Ich habe nicht untersucht, ob unter anderen Umständen, in der Wärme z. B., eine Einwirkung stattfindet, was wahrscheinlich ist, und was dann die Producte derselben sind; für den Augenblick genügte es dem, was ich beabsichtigte, festzustellen, *dafs unter den Bedingungen, unter welchen das Hydroxyl* (HO), *welches auch seine Function sei : die eines Alkohols, einer Säure oder eines Phenols, so energisch angegriffen wird, die Aether-Gruppen* (CH_3O), (C_2H_5O) *u. s. w., welches auch ihre Function sei, unangegriffen bleiben*; und diefs glaube ich mehr als ausreichend nachgewiesen zu haben.

Diese Stabilität der Aether-Gruppen : des Methoxyls, Aethoxyls u. s. w. bei Einwirkung des Fünffach-Chlorphos-

phors scheint mir unter verschiedenen Gesichtspunkten Wichtigkeit zu haben; sie ermöglicht namentlich, Verbindungen darzustellen, welche die in unseren Classificationen für die einfachen hydroxylirten Derivate noch vorhandenen Lücken ausfüllen können. Ich habe schon früher *) das mit dem monochloressigsauren Aethyl isomere *Aethylglycolylchlorür* $(C_2H_2O)\begin{cases}C_2H_5O\\Cl\end{cases}$ kennen gelehrt, welches Chlorür in der Reihe der von der Glycolsäure sich ableitenden Verbindungen für das eigentliche Glycolsäurechlorür, $(C_2H_2O)\begin{cases}HO\\Cl\end{cases}$, steht, welches mit der Monochloressigsäure isomere Chlorür unbekannt und nicht darzustellen ist.

Die *Monochlorüre* der zweiatomigen und zweibasischen Säuren, wie z. B.

$$C_2O_2\langle{}^{Cl}_{HO}, \qquad C_4H_4O_2\langle{}^{Cl}_{HO},$$

die Monochlorüre der Oxalsäure und der Bernsteinsäure, existiren eben so wenig und können sogar im freien Zustande nicht bestehen. Ich hoffe, an ihrer Stelle die ätherartigen Derivate:

$$(C_2O_2)\langle{}^{Cl}_{C_2H_5O}, \quad \text{Aethyloxyoxalylchlorür,}$$

$$(C_4H_4O_2)\langle{}^{Cl}_{C_2H_5O}, \quad \text{Aethyloxysuccinylchlorür,}$$

zu erhalten.

Ich will am Schlusse dieses Aufsatzes noch mittheilen, dafs ich glaube, jetzt bereits durch die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das oxaminsaure Aethyl $(C_2O_2)\begin{matrix}H_2N\\|\\C_2H_5O\end{matrix}$ das cyanameisensaure Aethyl $\begin{matrix}CN\\|\\CO-C_2H_5O\end{matrix}$ erhalten zu haben:

$$\begin{matrix}CO-H_2N\\CO-C_2H_5O\end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix}CN\\|\\CO-C_2H_5O\end{matrix} + POCl_3 + 2\,HCl.$$

---

*) Bulletin de l'Académie de Belgique [2] XXVII, 691.

Ich werde die Resultate der Untersuchungen, welche ich hierüber in meinem Laboratorium fortführen lasse, später mittheilen.

Ueber die Synanthrose, ein neues Kohlehydrat der Synanthereen;

von *O. Popp.*

Mit Zuckerbestimmungen der Rhizome von Helianthus tuberosus beschäftigt, machte ich schon vor mehreren Jahren die Beobachtung, dafs, abweichend von den bisherigen Annahmen, welche sämmtlichen Zuckerstoff der Wurzelknollen als Glucose betrachteten, der Knollensaft, nach seinem Verhalten zu alkalischer Kupfertartratlösung (Fehling'sche Lösung) und gegen polarisirtes Licht, neben etwas rechtsdrehender Glucose noch eine andere Zuckerart enthalten müsse, welche von den bis jetzt bekannten abweicht. Die directe Reductionsfähigkeit des Saftes für Fehling'sche Lösung, sowie die Ablenkungskraft auf polarisirtes Licht war zu gering, als dafs sie der ganzen Menge des in den Knollen enthaltenen Zuckerstoffs entsprochen hätte, und fand die Intensität der Wirkung gegen die beiden Agentien erst nach der Inversion mit Säuren statt. Man hätte dem Verhalten nach die fragliche Substanz als Rohrzucker betrachten können, was jedoch spätere Untersuchungen widerlegten.

Fortgesetzte Untersuchungen, ausgedehnt auf andere Glieder der Familie der Synanthereen, zeigten, dafs die fragliche Zuckerart in allen knollentragenden Compositen enthalten ist und stets das Inulin begleitet. Wegen dieses allgemeinen und constanten Vorkommens der Substanz in

der Pflanzenfamilie der Synanthereen oder Compositen werde ich dieselbe *Synanthrose* benennen.

Als Material zur Darstellung der Synanthrose wählte ich die Dahlienknollen von Dahlia variabilis, weil dieselben relativ am Reinsten und Reichsten daran sind; doch sind die Knollen von Helianthus tuberosus ein eben so vortreffliches Material, und in Gegenden, wo dieselben angebaut werden, das billigste. Comparative Versuche ergaben die Identität der in beiden Pflanzenspecies vorkommenden Substanz. — Die Isolirung der Synanthrose geschah in folgender Weise: die frisch gesammelten Knollen wurden zerrieben und der ausgeprefste Saft zur Fällung von Albumin, Farbstoff u. s. w. mit basisch-essigsaurem Blei (Bleiessig) versetzt, das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die freie Essigsäure enthaltende Lösung mit etwas kohlensaurer Magnesia versetzt, um die freie Säure abzustumpfen, und hierauf die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Der zur Extractconsistenz abgedampfte Rückstand wurde nun so lange fractionirt mit kleinen Mengen Alkohol behandelt, bis sämmtliche Glucose ausgezogen war und eine Lösung der Substanz im Polarisationsapparat keine Ablenkung mehr zeigte, also frei von Glucosen war. Die im Wasserbade zur Trockne abgedampfte Masse war vollständig amorph, von opakem muscheligem Bruch und schwach bräunlich-gelber Farbe. Die Substanz enthielt noch Wasser gebunden, welches sie hartnäckig zurückhielt und durch Trocknen im Luftbade ohne Bräunung resp. Zersetzung nicht entfernt werden konnte. Um die Substanz nun wasserfrei zu erhalten und von dem stets anhängenden Inulin zu befreien, wurde dieselbe bei gelinder Wärme im Wasserbade mit möglichst geringen Mengen nicht absolutem Alkohol fractionirt behandelt, so dafs stets eine mit Substanz möglichst gesättigte Lösung resultirte, wobei das in Alkohol unlösliche Inulin zurückblieb.

Die alkoholische Lösung wurde dann mit Thierkohle entfärbt; nach vollständiger Entfärbung filtrirt und in einem dünnen Strahl in mit Aether versetzten absoluten Alkohol gegossen, wobei sich die Synanthrose vollständig weifs, als eine voluminöse amorphe Masse ausschied, welche schnell abfiltrirt, mit ätherhaltigem Alkohol etwas gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Die so rein dargestellte wasserfreie Synanthrose zeigt folgende Eigenschaften: sie ist eine vollkommen weifse, sehr lockere, voluminöse und amorphe Masse, welche mit grofser Begierde Feuchtigkeit anzieht und zerfliefst; in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, in absolutem Alkohol schwer, in Aether unlöslich.

Die Synanthrose ist chemisch und optisch inactiv; sie reducirt alkalische Kupfertartratlösung nicht, erst bei lange anhaltendem Kochen tritt allmälig Reduction aber auch gleichzeitig Zersetzung der Substanz ein; sie lenkt direct die Polarisationsebene des Lichts nicht ab, nach der Inversion mit Säuren findet starke Linksdrehung statt. Durch Behandeln mit verdünnten Säuren wird sie zersetzt und in Dextrose und Levulose übergeführt. Die Synanthrose ist, wie der Rohrzucker, nicht direct gährungsfähig. Hefe vermag allerdings die Gährung der Substanz zu bewirken; doch geht dem Gährungsprocefs das Zerfallen der Synanthrose in Dextrose und Levulose voraus, welche dann den Gährungsprocefs durchlaufen und schliefslich in die Endzersetzungsproducte Alkohol und Kohlensäure zerfallen.

Aetzkali wirkt nicht bräunend in der Kälte ein; concentrirte Schwefelsäure schwärzt die Substanz schon in der Kälte, jedoch weniger energisch als den Rohrzucker. Silbernitratlösung fällt die Lösung der Synanthrose in der Kälte flockig-weifs; beim Erhitzen findet Reduction statt. Salpetersaure Quecksilberoxydullösung sowie das Millon'sche Reagens

werden schon in der Kälte momentan zu Quecksilber reducirt. Neutrales Bleiacetat sowie basisch-essigsaures Blei fällen die Synanthroselösung nicht. Durch Kalk- und Barytwasser wird die wässerige Lösung der Synanthrose nicht gefällt; ein Zusatz von Alkohol fällt dieselbe in Verbindung mit den resp. angewandten Erdalkalien. Mit Chlornatrium und anderen Neutralsalzen vermag die Synanthrose nicht Verbindungen einzugehen; eben so macht die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure die Existenz einer der Glucoseschwefelsäure entsprechenden Synanthroseschwefelsäure zweifelhaft. Durch Einwirkung von Chlor und unterchlorigsauren Salzen wird die Substanz gebräunt und zersetzt. Wird die Synanthrose der trockenen Destillation unterworfen, so entwickeln sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sumpfgas; das wässerige Destillat enthält Essigsäure und Aceton.

Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde der sorgfältigsten Reinigung unterworfen; wiederholt in Weingeist gelöst und durch ätherhaltigen absoluten Alkohol ausgefällt wurde dieselbe im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Die so erhaltene Substanz bot alle Garantieen der Reinheit, um zur Analyse verwandt zu werden.

Die Substanz wurde mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt; die Resultate der Analysen waren folgende :

I. 0,422 Grm. Substanz gaben 0,649 Kohlensäure = 0,177 Kohlenstoff, und 0,251 Wasser = 0,0279 Wasserstoff.

II. 0,381 Grm. Substanz gaben 0,585 Kohlensäure = 0,15955 Kohlenstoff, und 0,228 Wasser = 0,0253 Wasserstoff.

III. 0,342 Grm. Substanz gaben 0,5267 Kohlensäure = 0,1436 Kohlenstoff, und 0,202 Wasser = 0,02244 Wasserstoff.

IV. 0,294 Grm. Substanz gaben 0,4525 Kohlensäure = 0,1234 Kohlenstoff, und 0,1741 Wasser = 0,01934 Wasserstoff.

Aus diesen Zahlenwerthen ergiebt sich die procentische Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden			
		pC.	I.	II.	III.	IV.
C_{12}	144	42,10	41,94	41,88	42,00	41,97
H_{22}	22	6,44	6,61	6,65	6,56	6,58
O_{11}	176	51,46	—	—	—	—
	342	100,00				

welche zur angenommenen Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ führt.

Die Synanthrose wäre demnach isomer und zwar metamer mit dem Rohrzucker. Die Analogie der Zusammensetzung findet ihren weiteren Ausdruck im chemischen Verhalten, dafs die Synanthrose wie die Saccharose, der Rohrzucker, die Fehling'sche Lösung nicht reducirt und beim Behandeln mit verdünnten Säuren, sowie bei der Gährung, unter Wasseraufnahme in Glucose und Levulose zerfällt. Ihr optisches Verhalten ist insofern von dem des Rohrzuckers verschieden, dafs die Synanthrose direct das polarisirte Licht nicht ablenkt, nach der Inversion aber eine Rotationskraft nach links besitzt, welche genau das Doppelte der des Invertzuckers ist.

Das moleculare Rotationsvermögen der invertirten Synanthrose wurde mit einem Soleil-Dubosq'schen Polarisationsapparat bestimmt. Eine 2 procentige Lösung durch einige Tropfen Schwefelsäure invertirt gab bei einer Temperatur von 17° C. eine Ablenkung um 8,9° nach links, woraus sich die specifische Drehkraft ergiebt als : $(\alpha) = -54,09°$. Die specifische Drehkraft der invertirten Synanthrose wird durch Temperaturdifferenzen nicht merklich beeinflufst.

Die Synanthrose hält sehr hartnäckig 1 Mol. Wasser zurück, welches ihr durch blofses Trocknen im Luftbade ohne Zersetzung nicht entzogen werden kann; sie kann in diesem Zustande der Hydratation durch die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$

ausgedrückt werden. Eine ähnliche Affinität wie zum Wasser scheint die Synanthrose zum Alkohol zu haben, um mit demselben ein Alkoholat zu bilden.

Mit Kalk und Baryt geht zwar die Synanthrose Verbindungen ein, doch sind dieselben sehr leicht zersetzbar. Am Leichtesten gelang noch die Verbindung mit Baryt und zwar in folgender Weise. Eine alkoholische Lösung der Synanthrose wurde mit Barytwasser gefällt, wobei sich ein voluminöser Niederschlag von Baryt-Synanthrosat bildete, welcher mit schwachem Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dieses so dargestellte Baryt-Synanthrosat war vollständig amorph und zersetzte sich an der Luft leicht unter Anziehung von Feuchtigkeit und Bildung von Carbonat. Die Verbindung ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich. Verdünnte Säuren, selbst Essigsäure, lösten sie leicht.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,5175 Grm. Substanz gaben 0,2555 schwefelsauren Baryt = 0,1502 Ba.

II. 0,4855 Grm. Substanz gaben 0,2362 schwefelsauren Baryt = 0,13888 Ba.

III. 0,812 Grm. gaben 0,3445 Kohlensäure = 0,094 Kohlenstoff, und 0,1115 Wasser = 0,0124 Wasserstoff.

IV. 0,2815 Grm. Substanz gaben 0,3085 Kohlensäure = 0,0841 Kohlenstoff, und 0,1015 Wasser = 0,0113 Wasserstoff.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden			
		pC.	I.	II.	III.	IV.
C_{12}	144	30,32	—	—	30,18	29,88
H_{18}	18	3,79	—	—	3,98	4,015
Ba_2	137	28,84	29,02	28,6	—	—
O_{11}	176	37,05	—	—	—	—
	475	100,00				

welche die Annahme der Formel $C_{12}H_{18}Ba_2O_{11}$ rechtfertigt.

Durch Bleiacetat sowie Bleiessig wird eine wässerige Lösung der Synanthrose nicht gefällt. Verfährt man aber wie bei der Darstellung der Barytverbindung, daſs man eine alkoholische Lösung der Synanthrose mit alkoholischem Bleiessig versetzt, so wird ein gelatinöser Niederschlag erhalten, der mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet die der Barytverbindung entsprechende Blei-Synanthrose darstellt. Die Blei-Synanthrose ist eine amorphe, in Stücken glasartige opake Masse, von sprödem muscheligem Bruch; vollkommen trocken ist sie viel beständiger als die entsprechende Barytverbindung. Sie ist leicht löslich in verdünnter Essigsäure, eben so in einem Ueberschuſs von Bleiessig, weshalb man bei der Darstellung einen zu groſsen Ueberschuſs des Fällungsmittels zu vermeiden hat.

Die Analyse der Bleiverbindung gab folgende Resultate:

I. 0,4035 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,281 Kohlensäure = 0,07663 Kohlenstoff, und 0,092 Wasser = 0,0102 Wasserstoff.

II. 0,5105 Grm. derselben Substanz gaben 0,3565 Kohlensäure = 0,0973 Kohlenstoff, und 0,1145 Wasser = 0,01272 Wasserstoff.

III. 0,452 Grm. Substanz gaben 0,2685 PbO = 0,2492 Pb, entsprechend 55,133 pC.

IV. 0,4815 Grm. Substanz gaben 0,2865 PbO = 0,266 Pb, entsprechend 55,244 pC.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die procentische Zusammensetzung als:

	berechnet		gefunden			
		pC.	I.	II.	III.	IV.
C_{12}	144	19,148	18,99	19,05	—	—
H_{18}	18	2,391	2,53	2,49	—	—
Pb_2	414	55,051	—	—	55,133	55,244
O_{11}	176	23,41	—	—	—	—
	752	100,00				

welche in der angenommenen Formel $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$ ihren Ausdruck findet. — Kupferoxyd- und Quecksilberchloridlösun-

gen fällen die Synanthrose aus wässeriger Lösung nicht. Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bringt in einer Lösung von Synanthrose einen voluminösen weifsen Niederschlag hervor, der sich beim Erwärmen käsig zusammenballt, ohne dafs Reduction zu Quecksilber stattfindet. Durch Silbernitrat wird die Synanthrose als eine weifse flockige Verbindung von Silber-Synanthrose gefällt, ohne Reduction zu veranlassen; dieselbe findet jedoch mehr oder weniger beim Trocknen der Verbindung statt, so dafs eine Analyse derselben nicht ausgeführt werden konnte.

Wie die Saccharose und Glucose verhindert auch die Synanthrose die Fällung von Kupferoxyd, Eisenoxyd und Chromoxyd aus ihren Lösungen durch Alkalien. Frisch in der Kälte gefälltes Eisenoxydhydrat wird von einer etwas erwärmten nicht zu verdünnten Lösung von Synanthrose aufgenommen unter Bildung von Eisen-Synanthrosat, welches dem Eisensaccharat entspricht. Wird die Lösung der Eisenverbindung eingedampft, so findet Desoxydation des Eisenoxyds zu Eisenoxydoxydul statt, unter Bildung von Glucose. Bei Behandlung der Synanthrose mit Chromsäure oder Bleihyperoxyd wird Ameisensäure gebildet.

Verdünnte Salpetersäure bildet beim Erhitzen mit Synanthrose Zuckersäure und Oxalsäure; das Auftreten von Weinsäure habe ich noch nicht evident nachweisen können. — Wird Synanthrose in ein Gemisch von etwa 1 Th. concentrirter Salpetersäure und 2 bis $2^1/_2$ Th. Vitriolöl allmälig mit der Vorsicht eingetragen, dafs jede Erwärmung vermieden wird, so scheidet sich eine harzartige Masse aus, welche als die dem Nitrozucker entsprechende Nitrosynanthrose zu betrachten ist. Vorsichtig mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet ist dieselbe eine fast weifse spröde Masse, in Alkohol löslich, in Wasser jedoch weniger leicht

löslich als die reine Synanthrose; die Verbindung ist explosiv und verbrennt beim Erhitzen.

Die Synanthrose scheint nicht Verbindungen direct mit Essigsäure, Buttersäure und Weinsäure einzugehen. Läfst man die Einwirkung in zugeschmolzenen Röhren bei 100° stattfinden, so enthalten die dabei resultirenden Verbindungen stets Glucose.

Bei längerer Einwirkung von verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure wird Glucinsäure gebildet, durch Bleiacetat und Bleiessig fällbar. Wird die Einwirkung noch weiter fortgesetzt, so bräunt sich die Lösung; bei gröfserer Concentration scheiden sich allmälig huminartige Verbindungen aus, die denen analog zu sein scheinen, welche bei Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker entstehen.

Wird die Synanthrose auf 140 bis 145° C. erhitzt, so bräunt sie sich stark unter Gasentwickelung und zerfällt unter gleichzeitiger Bildung von etwas Caramel in rechtsdrehende Glucose und Levulosan. Wird das Gemenge beider durch Hefe in Gährung versetzt, so vergährt nur die Glucose und das Levulosan bleibt zurück; letzteres scheint optisch unwirksam zu sein. Durch letzteres Verhalten in der Hitze schliefst sich auch hierin die Synanthrose dem Rohrzucker an.

Wenn die Synanthrose mit dem Rohrzucker gleiche empirische Formel hat, so beruht dieses auf Isometamerie und mufs ihr durchaus eine verschiedene rationelle Formel beigelegt werden, wenngleich es mir für jetzt noch nicht möglich ist, die wahre Constitutionsformel aufzustellen. Ist das chemische Gesammtverhalten beider sehr analog und mufs beiden eine gleiche systematische Stellung in der Gruppe der Kohlehydrate angewiesen werden, so ist doch ihr optisches und physikalisches Verhalten durchaus verschieden. Ich mufs hier noch bemerken, dafs der Geschmak der Synanthrose ein ganz fader, nicht im Entferntesten süfser ist, da-

gegen der aus ihr durch Behandeln mit Säuren derivirende Invertzucker, wie der wirkliche Invertzucker, einen rein süfsen Geschmack hat.

Comparative Versuche über das constante Vorkommen der Synanthrose in den verschiedenen Entwickelungsphasen der Synanthereenknollen haben ergeben, dafs dieselbe zwar in allen Stadien der Entwickelung enthalten ist, jedoch in ganz variabler Menge, und zwar proportional dem Alter, so dafs die Knollen zur Zeit der Reife am Reichsten daran sind. Was ihre physiologische Bedeutung für den Pflanzenorganismus betrifft, so scheint sie mit dem Vorkommen des Inulins in ganz naher Beziehung zu stehen und der Träger desselben zu sein.

Die Frage, ist die Synanthrose nur in Gliedern der Familie der Compositen oder Synanthereen enthalten, ist sie ein specifischer Character dieser grofsen Pflanzenfamilie oder kommt sie auch in anderen, den Synanthereen fern stehenden Familien vor? habe ich auf experimentellem Wege noch nicht entscheiden können und beabsichtige hierüber weitere Versuche zu machen.

Ueber das Inuloïd, eine lösliche Modification des Inulins;

von *Demselben*.

Wird der ausgeprefste Saft der Knollen von Helianthus tuberosus oder der Dahlien vor ihrer Reife, d. h. in einem Entwickelungsstadium, wo die Ablagerung des Inulins in den Zellen erst anfängt, mit basischem Bleiacetat versetzt, um Albuminate, Farbstoff u. s. w. zu fällen, so bleibt die farb-

löse, noch überschüssig zugesetztes Bleiacetat enthaltende Lösung des Saftes Anfangs ungetrübt und es findet keine Bildung eines Niederschlages statt; nach einiger Zeit, je nach der Concentration des Saftes nach 6 bis 12 Stunden, erfolgt Ausscheidung eines voluminösen, scheinbar krystallinischen Niederschlages; ein Theil davon bleibt noch in Lösung zurück und kann daraus durch gelindes Abdampfen der Flüssigkeit beim Erkalten erhalten werden. Der so erhaltene Niederschlag mit Wasser, dann mit alkoholischem Wasser gewaschen und getrocknet, stellt eine amorphe, blendend weiße Masse dar, welche der Stärke sehr ähnlich ist. In Wasser besonders beim Erwärmen ist sie ziemlich leicht löslich, in Alkohol ist sie unlöslich. Diese Substanz erwies sich ihrem chemischen und physikalischen Verhalten nach als Inulin, was die Elementaranalyse weiter bestätigte. Dieselbe unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Inulin durch ein geringeres spec. Gewicht und bedeutendere Löslichkeit in Wasser; ihrem chemischen Verhalten nach weicht sie von diesem nur wenig ab.

Diese lösliche Modification des Inulins, welche ich zum Unterschiede von dem gewöhnlichen, dem organisirten Inulin als *Inuloïd* bezeichnen will, lenkt die Polarisationsebene des Lichts nach links ab, wie das gewöhnliche, und ist das moleculare Rotationsvermögen beider nicht verschieden. Die Rotationskraft wurde mit einem Soleil-Dubosq'schen Apparat bestimmt. Das zur Bestimmung dienende Inuloïd enthielt ein Molecul Wasser und entsprach der Formel $C_{12}H_{10}O_5 + H_2O$. Eine 2procentige Lösung desselben gab eine directe Deviation nach links von 5,05°, woraus sich die specifische Drehkraft ergiebt als $(\alpha) = -30{,}5°$; für das bei 110° C. getrocknete wasserfreie Inuloïd würde sich dieselbe $= -34{,}5°$ ergeben, welche mit der für das gewöhnliche Inulin gefundenen genau übereinstimmt.

Wird das Inuloïd mit Säuren behandelt, invertirt, so ist das moleculare Rotationsvermögen = −79°. Eine 2 procentige Lösung gab nach vorangegangener Inversion eine Deviation von −18°, woraus sich die specifische Drehbarkeit ergiebt: (α) = −79°.

Das Inuloïd reducirt alkalische Kupfertartratlösung nicht; erst bei anhaltendem Kochen findet eine voluminöse flockige Ausscheidung statt, welche auf partieller Zersetzung des Inuloïds beruht. Wird es längere Zeit mit Wasser gekocht, so geht es ohne Kleisterbildung in eine in Wasser leicht lösliche gummöse Masse über; bei fortgesetztem Kochen wird Levulose gebildet. Diese Umwandlung des Inuloïds geschieht bedeutend schneller bei Gegenwart von Säuren und wenn die Versuche in zugeschmolzenen Röhren bei 110 bis 120° C. ausgeführt werden. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird Oxalsäure gebildet. Wird Inuloïd in concentrirte Schwefelsäure mit der Vorsicht eingetragen, dafs jede Erwärmung vermieden wird, so wird Inuloïdschwefelsäure gebildet, ohne dafs Bildung von Levulose stattfindet; bei vorsichtigem Verdünnen mit alkoholhaltigem Wasser wird die Inuloïdschwefelsäure in ihre Componenten zerlegt.

Durch neutrales Bleiacetat und Bleiessig wird das Inuloïd nicht gefällt. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung werden aus diesen Lösungen die Metalle reducirt. Das Schweizer'sche Reagens löst es schon in der Kälte, besonders leicht bei gelindem Erwärmen auf; das so gelöste Inuloïd scheidet sich weder bei längerem Stehen noch beim Kochen aus der Lösung ab. Auch in einer Lösung von basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd löst es sich schon in der Kälte, scheidet sich jedoch bei längerem Stehen an der Luft daraus wieder ab. Wird diese Lösung von basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Inuloïd zum Kochen erhitzt, so scheidet sich das Inuloïd in Verbindung mit Kupferoxyd als grünblaues

Inuloïd-Kupferoxyd aus. Diese Verbindung wird durch fortgesetztes Kochen mit Wasser in ihre Componenten zerlegt, wobei Inuloïd in Lösung geht und schwarzbraunes Kupferoxyd ausgeschieden wird. Die Verbindung vorsichtig gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet entsprach annähernd der Formel $C_6H_{10}O_5$, CuO. — In Ammoniak, besonders in Aetzalkalien löst sich das Inuloïd mit Leichtigkeit auf, eben so verhält sich eine Chlorzinklösung. Jod- und Bromwasser bewirken keine Färbung desselben. — Barytwasser fällt eine wässerige Inuloïdlösung nicht; werden aber beide mit so viel Alkohol versetzt, dafs dieser für sich keine Fällung erzeugt, und nun die beiden alkoholischen Lösungen vermischt, so wird das Inuloïd in Verbindung mit Baryt gefällt. Diese Verbindung ist eine rein additionelle und scheint der Baryt die Stelle des Hydratwassers einzunehmen. Mäfsig mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet führte die Analyse zu folgender Zusammensetzung :

I. 0,442 Grm. Substanz gaben 0,3685 Kohlensäure = 0,1005 Kohlenstoff, und 0,1295 Wasser = 0,0144 Wasserstoff.

II. 0,4215 Grm. Substanz gaben 0,3545 CO_2 = 0,0967 Kohlenstoff, und 0,125 Wasser = 0,0139 Wasserstoff.

III. 0,3225 Grm. Substanz gaben 0,1583 Baryumoxyd, entsprechend 49,08 pC.

IV. 0,321 Grm. Substanz lieferten 0,2544 BaO, entsprechend 48,83 pC.

Die procentische Zusammensetzung führt zu der Formel $C_6H_{10}O_5$, BaO.

	Theorie		Versuch			
		pC.	I.	II.	III.	IV.
C_6	72	22,86	22,75	22,94	—	—
H_{10}	10	3,17	3,26	3,29	—	—
O_5	80	25,40	—	—	—	—
BaO	153	48,57	—	—	49,08	48,83
	315	100,00.				

Das Inuloïd aus verschiedenen Synanthereenspecies dargestellt ist identisch, wenn es mit genügender Sorgfalt bereitet ist und alle Garantieen der Reinheit darbietet. Im Wasserbade oder über Schwefelsäure getrocknet enthält es noch 1 Mol. Wasser und entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5, H_2O$; es verliert dieses Hydratwasser beim Erhitzen auf 105° C. und ist dann wasserfrei der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechend.

Die Analyse der bei 105 bis 110° C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. Inuloïd aus den Knollen von Helianthus tuberosus erhalten: 0,412 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,6725 Kohlensäure = 0,1834 Kohlenstoff, und 0,2305 Wasser = 0,0256 Wasserstoff.

II. Dieselbe Substanz ergab bei der Verbrennung: 0,311 Grm. gaben 0,5065 Kohlensäure = 0,13814 Kohlenstoff, und 0,1755 Wasser = 0,0195 Wasserstoff.

III. Inuloïd aus Dahlienknollen dargestellt: 0,3455 Grm. der bei 105° C. getrockneten Substanz gaben 0,563 Kohlensäure = 0,15354 Kohlenstoff, und 0,1945 Wasser = 0,0216 Wasserstoff.

IV. Inuloïd von Inula Helenium: 0,3825 Grm. Substanz gaben 0,6225 Kohlensäure = 0,1698 Kohlenstoff, und 0,2165 Wasser = 0,02406 Wasserstoff,

woraus sich die procentische Zusammensetzung ergiebt als:

	berechnet		gefunden			
		pC.	I.	II.	III.	IV.
C_6	72	44,45	44,52	44,42	44,5	44,4
H_{10}	10	6,17	6,22	6,27	6,24	6,29
O_5	80	49,38	—	—	—	—
	162	100,00.				

Bei fortgesetztem Erhitzen auf 120° C. bleibt es unverändert, ohne weitere Gewichtsdifferenz zu ergeben; zwischen 130 und 135° fängt es an zu schmelzen und wird es dadurch in einen leicht löslichen Zustand übergeführt; bei weiter fortgesetztem Erhitzen über 135° C. bräunt es sich unter Zersetzung.

Die lösliche Modification des Inulins, das Inuloïd, ist mit dem gewöhnlichen Inulin sowohl chemisch als optisch identisch, und zeigt nur ein abweichendes Verhalten im Löslichkeitsverhältnifs zu Wasser und einigen anderen Lösungsmitteln. So löst sich Inuloïd viel leichter im Schweizer'schen Reagens, in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak, in Chlorzink und in Aetzalkalien, als das gewöhnliche Inulin. Das Löslichkeitsverhältnifs des Inuloïds für Wasser ist bedeutend höher als das des gewöhnlichen Inulins. Wenn 100 Th. Wasser bei einer Temperatur von 18 bis 20° C. vom Inuloïd 1,895 Th. lösen, so nehmen sie unter denselben Verhältnissen vom gewöhnlichen Inulin nur 0,985 Th. auf. Das Löslichkeitsverhältnifs beider ist also wie 2 : 1.

Botanisch müssen die beiden Modificationen des Inulins jedoch scharf von einander getrennt werden: das gewöhnliche oder organisirte Inulin, welches sich allmälig beim Reifen der Knollen durch Ablagerung in den Zellen bildet, und das Inuloïd, welches hauptsächlich in einem jüngeren Entwickelungsstadium der Knollen auftritt und im Zellsafte gelöst sich befindet. Ersteres ist nicht mehr fähig, sich an den vitalen Processen des Pflanzenorganismus zu betheiligen; letzteres ist bestimmt, an den Vegetationsprocessen thätigen Antheil zu nehmen, und wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch die organisatorische Thätigkeit der Pflanze allmälig in erstere Modification übergeführt, organisirt, um dann als Reservestoff in den Knollen aufgespeichert zu werden.

Was die Form des Gelöstseins des Inuloïds im Pflanzensafte betrifft, so spricht Alles dafür, dasselbe mit der Synanthrose in nächste Beziehung zu bringen, wahrscheinlich mit derselben zu einem complexeren Molecül vereinigt. Für diese Annahme spricht das Verhalten des Bleiessigs zum frischen Knollensafte, wobei Bleioxyd das Inuloïd substituirt und sich mit der Synanthrose zu Blei-Synanthrose verbindet;

das Inuloïd, aus seinem Verbande mit der Synanthrose gelöst, bleibt zuerst im Status nascens gelöst und scheidet sich erst später, wahrscheinlich durch moleculare Condensation aus. Für die Connexität beider spricht ferner die spontane Gährung, welche der frisch geprefste Knollensaft erleidet, wenn derselbe bei einer 10 bis 12° C. nicht überschreitenden Temperatur der Ruhe überlassen wird. Es scheidet sich zuerst das in den Zellen abgelagert gewesene Inulin aus; nach etwa 16 bis 20 Stunden beginnt eine lebhafte Reaction im Safte, und es findet eine reichliche Abscheidung von Inuloïd statt, dem Farbstoff u. s. w. beigemengt ist; der ursprünglich nur schwach sauer reagirende Saft besitzt jetzt eine stark saure Reaction, die Intensität der Farbe ist bedeutend schwächer geworden und der Saft hat sich geklärt. Wenn sich im Safte vor der Gährung aufser etwas rechtsdrehender Glucose hauptsächlich nur Synanthrose und Inuloïd befanden, so findet man nach der Gährung die Zersetzungsproducte der ersteren, Dextrose und Levulose, vor. Das Inuloïd, von seinem Lösungsmittel, der Synanthrose, getrennt, hat sich hierbei ausscheiden müssen, weil die Zersetzungsproducte derselben nicht mehr dasselbe Lösungsvermögen auf ersteres ausübten. Diese Art Gährung, welche man als Inulin-Gährung bezeichnen könnte, ist durch die im Safte gelöst gewesenen Albuminate hervorgerufen worden, welche hier als Gährungserreger gewirkt haben; dieselben haben eine analoge Wirkung auf die im Safte gelöste Synanthrose ausgeübt, welche ein Zusatz von Hefe auf die isolirte reine Synanthrose bewirkt. Das bei dieser Gährung sich ausscheidende Inuloïd, durch Lösen, Behandeln mit Bleiessig u. s. w. sorgfältig gereinigt, ist identisch mit dem auf oben angegebenem Wege dargestellten.

Zum Zwecke der Isolirung und Reindarstellung des Inuloïds ist folgender, als am Schnellsten zum Ziele führender

Weg einzuschlagen. Die vor der Reife gesammelten Knollen von Helianthus tuberosus oder der Dahlien werden zerrieben, ausgeprefst, und der Prefssaft mit so viel Bleiessig versetzt, als dieser noch einen Niederschlag erzeugt, und filtrirt. Das Filtrat wird vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, das gebildete Schwefelblei abfiltrirt, und dieses Filtrat dann im Wasserbade zur dünnen Extractconsistenz eingedickt. Die zurückbleibende Masse wird hierauf so lange mit Weingeist extrahirt, als derselbe noch etwas aufnimmt, wodurch Glucose und Synanthrose gelöst werden und das Inuloïd als unlöslich in Weingeist zurückbleibt. Letzteres erst mit etwas Wasser, dann mit alkoholhaltigem Wasser sorgfältig gewaschen und getrocknet, ist als reines Inuloïd zu betrachten.

Laboratorium Göttingen, den 1. August 1870.

Ueber Furfuranilin und Furfurtoluidin;

von *J. Stenhouse* *).

In einer brieflichen Mittheilung an H. Watts **) gab ich bezüglich der Darstellung des Furfurols an: „Die reichlichste und öconomischste Quelle für Furfurol ist in der Bereitung des Garancins durch Kochen von Krapp mit Schwefelsäure gegeben. Wenn die hölzernen Siedegefäfse, in welchen das Garançin gewöhnlich bereitet wird, mit Condensationsvorrichtungen versehen wären, so liefse sich Fur-

*) Aus d. Proceedings of the Royal Society XVIII, 537 mitgetheilt.

**) Watt's Dictionary II, 751.

furol in beliebiger Menge ohne besondere Kosten erhalten. Furfurol wird auch gebildet bei dem Kochen jeder Art von Krapp mit einer Lösung von schwefelsaurem Aluminium."

Rohes Furfurol, mag es erhalten sein aus Krapp, Kleie, Sägespänen oder irgend einem der zu seiner Bereitung dienenden Materialien, ist stets mit einem anderen aromatischen Oel verunreinigt, welches ich Metafurfurol genannt habe *). Dieses hat einen höheren Siedepunkt und wird leichter als das Furfurol oxydirt, so dafs es durch wiederholte Rectificationen fast vollständig zu einer braunen harzigen Substanz umgewandelt wird, welche in der Retorte zurückbleibt. Auf der Anwesenheit dieser Verunreinigung beruht es, dafs rohes Furfurol bei dem Aufbewahren so rasch seine Farbe ändert, da das Metafurfurol nicht allein für sich zersetzt wird, sondern auch noch die Oxydation des Furfurols inducirt.

Ein viel einfacheres und wirksameres Verfahren zur Reinigung des Furfurols von dieser Substanz besteht darin, es während einiger Stunden mit sehr verdünnter Schwefelsäure zu digeriren, welcher von Zeit zu Zeit kleine Mengen saures chromsaures Kalium zugesetzt werden; hierdurch werden das Metafurfurol und andere Verunreinigungen rasch zerstört, so dafs das übergehende Furfurol nach Abscheidung von dem Wasser und Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium constant bei 161° C. siedet. Es riecht nun viel angenehmer als zuvor, ist nahezu farblos, und kann unter einer Schichte Wasser monatelang der Luft ausgesetzt werden, ohne sich beträchtlich dunkler zu färben. Sein Refractionsindex für die Linie D ist = 1,520 bei 20° C. **).

*) Diese Annalen LXXIV, 282.

**) Ich bin den Herren T. und H. Smith zu Edinburg für die Mittheilung des gröfseren Theiles des für diese Untersuchung ange-

Einwirkung des Furfurols auf Anilin; Furfuranilin.

Vor zwanzig Jahren *) habe ich angegeben, dafs nach Zusatz von Anilin zu Furfurol das Gemische eine rosenrothe Farbe annimmt, welche es der Haut, auch an Papier, Leinen und Seide mittheilt, dafs aber diese Stoffe rasch, selbst bei Ausschlufs von Licht, diese Farbe verlieren, indem dieselbe in Bräunlichgelb übergeht. Ich konnte indessen damals nicht diese rothe Substanz im krystallinischen Zustand erhalten.

In dem Jahre 1860 wurde dieser Gegenstand wieder von Jules Persoz **) untersucht, welcher Anilin in Essigsäure auflöste und dann einen Ueberschufs einer wässerigen Lösung von Furfurol zusetzte; nach einiger Zeit wurde eine tiefrothe zähe Masse an den Wandungen des Gefäfses abgeschieden, welche an Seide und Wolle eine schöne aber sehr vergängliche rothe Farbe mittheilte. Er war nicht glücklicher als ich, was die Gewinnung dieser Substanz in dem krystallinischen Zustande betrifft.

Vor einigen Monaten nahm ich die Untersuchung dieses Gegenstandes wieder auf, und wenn es mir auch nicht gelang, durch die Einwirkung von Furfurol auf das Anilin selbst oder auf die reinen Salze desselben bestimmte Verbindungen zu erhalten, so ergab sich doch, dafs auf Zusatz von Furfurol zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von chlorwasserstoffsaurem Anilin, welche einen Ueberschufs von Anilin enthielt, eine tief rothe Färbung hervorgebracht wurde und das Gemische im Verlaufe weniger Minuten zu einer krystallinischen Masse von schöner irisirender Purpurfarbe erstarrte.

---

wendeten Furfurols verpflichtet. Die genannte Firma hat lange Furfurin für medicinische Zwecke bereitet.

*) Diese Annalen LXXIV, 282.

**) Rep. chim. appl. 1860, 240.

Chlorwasserstoffsaures Furfuranilin. — Als das beste Verfahren zur Darstellung dieses Salzes ergab sich, 46 Theile Anilin und 65 Theile chlorwasserstoffsaures Anilin in 400 Theilen warmem Alkohol aufzulösen und dann 48 Theile Furfurol, gleichfalls in 400 Theilen Weingeist gelöst, zuzusetzen; wenn die Lösungen gut gemischt waren, erstarrten sie im Verlaufe weniger Minuten zu einer aus Krystallen des genannten Salzes bestehenden Masse. Nach dem Erkalten wurden diese Krystalle auf ein Filter gebracht, mittelst eines Vacuumfilters von der Mutterlauge befreit und mit einer kleinen Menge Weingeist abgewaschen. Sie wurden dann durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist leicht rein erhalten. Für die Analyse wurde die Substanz im leeren Raume getrocknet.

I. 0,207 Grm. gaben 0,488 CO_2 und 0,120 H_2O.
II. 0,158 Grm. gaben 0,372 CO_2 und 0,082 H_2O.
III. 0,228 Grm. gaben 0,103 AgCl.
IV. 0,282 Grm. gaben 0,128 AgCl.
V. 0,0448 Grm. gaben 0,003773 N.

Diese Resultate entsprechen nahezu der Formel $C_{17}H_{18}O_2N_2$, ClH :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{17}	204	64,05	64,30	64,21	—	—	—
H_{19}	19	5,97	6,44	5,77	—	—	—
O_2	32	10,05	—	—	—	—	—
N_2	28	8,79	—	—	—	—	8,42
Cl	35,5	11,14	—	—	11,18	11,23	—
	318,5	100,00					

Dieses Salz ist unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser, wird aber bei dem Kochen mit der letzteren Flüssigkeit langsam zersetzt. Es ist löslich in siedendem Weingeist und krystallisirt bei dem Erkalten dieser Lösung in kleinen Nadeln von schöner Purpurfarbe, welche bei dem Trocknen Metallglanz annehmen. Die Krystalle sind in trockener Luft

beständig, wenn das Licht abgeschlossen ist, aber sie werden bei dem Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien rasch zersetzt.

Salpetersaures Furfuranilin. — Dieses Salz wird in ähnlicher Weise dargestellt, wie für das chlorwasserstoffsaure Salz angegeben wurde : 23 Theile Anilin und 39 Theile salpetersaures Anilin wurden in 200 Theilen warmem Weingeist gelöst und eine Lösung von 24 Theilen Furfurol in 200 Theilen Weingeist zugesetzt. Das Gemische wurde, nachdem es während einiger Zeit stehen gelassen wurde, zu einer halbfesten krystallinischen Masse, welche in derselben Weise wie das entsprechende chlorwasserstoffsaure Salz gereinigt wurde.

0,298 Grm. gaben 0,628 CO_2 und 0,157 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{17}	204	59,13	59,28
H_{19}	19	5,51	6,04
N_3	42	12,17	—
O_5	80	23,19	—
	345	100,00.	

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist somit $C_{17}H_{18}N_2O_2$, NO_3H. In seinen Eigenschaften gleicht dasselbe dem chlorwasserstoffsauren Salz, aber es ist viel löslicher in warmem Weingeist und bildet gröfsere Krystalle.

Schwefelsaures Furfuranilin. — Als 23 Theile Anilin und 35 Theile schwefelsaures Anilin in 3000 Theilen siedendem Alkohol gelöst und 24 Theile Furfurol in 200 Theilen siedendem Weingeist zugesetzt wurden, färbte sich das Gemische tief roth und schied bei dem Erkalten kleine purpurfarbige Nadeln von schwefelsaurem Furfuranilin aus, welche jedoch durch farblose Nadeln von schwefelsaurem Anilin

verunreinigt wären. Bei einem Versuche, diese durch Umkrystallisiren aus Alkohol abzuscheiden, wurde das Furfuranilinsalz gröfstentheils zersetzt unter Bildung von schwefelsaurem Anilin, welches auskrystallisirte.

Oxalsaures Furfuranilin. — Als Anilin, oxalsaures Anilin und Furfurol so, wie bei der Darstellung der vorbeschriebenen Salze, in Weingeist gelöst wurden, nahm die Flüssigkeit eine tief rothe Farbe an, gab aber keine Krystalle von oxalsaurem Furfuranilin, sondern nur oxalsaures Anilin und eine dunkelrothe theerige Substanz.

Furfuranilin. — Um diese Base zu erhalten, wurde ein Furfuranilinsalz (das chlorwasserstoffsaure oder salpetersaure) mit Wasser unter Zusatz von starker wässeriger Ammoniakflüssigkeit zu einem Taig angerieben, unter inniger Mischung des Ganzen bis die Purpurfarbe verschwand und in ein blasses Braun übergegangen war. Warmes Wasser wurde dann zugesetzt, bis die frei gemachte Base weich und plastisch geworden war, so dafs sie behufs Beseitigung der Ammoniaksalze und des freien Ammoniaks in erneuerten Mengen warmen Wassers geknetet werden konnte. Die in dieser Weise dargestellte Base hat ganz das blafsbraune glänzende Aussehen von Stocklack, und kann wie dieser im weichen Zustande zu Fäden ausgezogen werden. Sie ist unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Aether und Alkohol; auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu einer concentrirten weingeistigen Lösung derselben färbt sich dieselbe tief roth, und erstarrt sie nach wenigen Augenblicken zu einer Masse von purpurfarbigen Krystallen des chlorwasserstoffsauren Salzes. Die Base zersetzt sich indessen, wenn der Luft ausgesetzt oder wenn mit Alkohol gekocht, ziemlich rasch, und giebt dann nicht mehr mit Säuren krystallinische Salze. Derselbe Erfolg tritt, doch langsamer, im leeren Raum ein.

Einwirkung des Furfurols auf Toluidin; Furfurtoluidin.

Werden alkoholische Lösungen von Toluidin und Furfurol gemischt, so tritt nicht sofort Veränderung ein; aber wenn das Gemische einige Zeit steht, so färbt es sich roth. Wie bei der entsprechenden Reaction mit Anilin wurde eine krystallinische Substanz nicht hervorgebracht.

Chlorwasserstoffsaures Furfurtoluidin. — Das zur Darstellung dieses Salzes angewendete Verfahren war dem zur Bereitung des chlorwasserstoffsauren Furfuranilins benutzten ähnlich. 12 Theile chlorwasserstoffsaures Toluidin und 9 Theile krystallinisches Toluidin wurden in 150 Theilen heifsem Weingeist gelöst, und 8 Th. Furfurol in 150 Th. Weingeist gelöst zugesetzt; das Gemische nahm eine tief rothe Farbe an und wurde bei dem Erkalten zu einer, aus kleinen nadelförmigen, dem Furfuranilinsalz sehr ähnlich aussehenden Krystallen bestehenden Masse. Das Salz wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt und im leeren Raume getrocknet. Es ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{19}H_{22}O_2N_2$, ClH entsprechen.

0,232 Grm. gaben 0,562 CO_2 und 0,135 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{19}	228	65,80	66,07
H_{22}	23	6,64	6,47
O_2	32	9,24	—
N_2	28	8,08	—
Cl	35,5	10,24	—
	346,5	100,00.	

Salpetersaures Furfurtoluidin. — Dieses Salz wurde in ähnlicher Weise wie das chlorwasserstoffsaure Salz dargestellt, unter Anwendung der äquivalenten Menge von salpetersaurem Toluidin. 14 Theile salpetersaures Toluidin und 9 Theile Toluidin wurden in 100 Theilen heifsem Alkohol gelöst, und 8 Theile Furfurol in derselben Menge (100 Theilen)

Weingeist gelöst zugesetzt; nachdem das Gemische einige Zeit gestanden hatte, krystallisirte das salpetersaure Salz in tief purpurfarbenen Nadeln aus. Gereinigt ergab es bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}O_2N_2, NO_3H$:

0,160 Grm. gaben 0,355 CO_2 und 0,098 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{19}	228	61,12	60,52
H_{23}	23	6,17	6,81
O_5	80	21,45	—
N_3	42	11,26	—
	373	100,00.	

Furfurtoluidin. — Die Furfurtoluidinsalze wurden bei Behandlung mit Ammoniak in ähnlicher Weise zersetzt, wie diefs bereits unter Furfuranilin beschrieben wurde, jedoch nicht ganz so rasch. Das rohe freie Furfurtoluidin löste sich bei dem Digeriren mit Aether, und durch Filtriren der Lösung, Abdestilliren des Aethers und Trocknen des Rückstandes im leeren Raum über Schwefelsäure wurde die Base als eine braune, spröde und leicht zu pulvernde amorphe Masse erhalten. Dieselbe ist nicht so schmelzbar wie das Furfuranilin und zersetzt sich viel weniger leicht. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung für die frisch dargestellte, mittelst Aether gereinigte und im leeren Raume getrocknete Base ergab Zahlen, welche der Formel $C_{19}H_{22}O_2N_2$ recht gut entsprechen.

0,243 Grm. gaben 0,660 CO_2 und 0,159 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{19}	228	73,54	74,08
H_{22}	22	7,11	7,27
O_2	32	10,32	—
N_2	28	9,03	—
	310	100,00.	

Beide hier beschriebene Basen, das Furfuranilin und das Furfurtoluidin, sind dem Rosanilin in der Beziehung ähnlich, dafs sie schön gefärbte Salze geben, während die Basen fast farblos sind oder eine blasse braune Farbe haben.

Furfurnaphtylamin. — Als eine alkoholische Lösung von Furfurol zu einer ebensolchen Lösung von Naphtylamin gesetzt wurde, färbte sich das Gemische sofort roth; diese rothe Färbung ist eben so vergänglich als die bei Anwendung von Anilin erhaltene, aber viel weniger lebhaft. Verschiedene Versuche wurden angestellt, krystallisirte Salze der hierbei entstehenden Verbindung darzustellen, aber ohne Erfolg, sofern nur dunkelfarbige harzartige Substanzen erhalten wurden.

Mit verschiedenen anderen typischen Basen wurden gleichfalls Versuche angestellt, aber ohne dafs irgend welche Resultate erhalten worden wären. Diese Basen waren Chinidin, Coniin, Sparteïn und Theïn. Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dafs nur die Basen der aromatischen Reihe sich mit Furfurol zur Bildung dieser eigenthümlich gefärbten, in krystallinischem Zustande zu erhaltenden Salze vereinigen.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne meinem Assistenten, Herrn C. E. Groves, für die wirksame Beihülfe zu danken, welche er mir bei der vorstehenden Untersuchung geleistet hat.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Dreizehnte Abhandlung.

Ueber einige Derivate des Aethylbenzols;

von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

Die merkwürdige Thatsache, dafs das Toluol beim Nitriren zwei isomere Nitroderivate liefert, veranlafste uns, Versuche in dieser Richtung auch an anderen Körpern anzustellen. Da sich die höher siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls als Gemenge isomerer Körper erwiesen haben, so wählten wir zu unseren Versuchen das leicht darzustellende *Aethylbenzol*, welches genau nach Fittig's Angaben *) bereitet wurde. Wir schicken gleich voraus, dafs sich unsere Vermuthungen vollkommen bestätigt haben.

α- und β-Nitro-Aethylbenzol.

Das reine Aethylbenzol wurde allmälig und unter guter Kühlung mit dem Gemisch **) von 2 Vol. rauchender und 1 Vol. roher Salpetersäure übergossen und nach erfolgter Lösung mit Wasser gefällt. Das abgeschiedene Oel wurde mit H_2O, dann mit NH_3, zuletzt wieder mit H_2O gewaschen, entwässert und zwischen je 2° fractionirt. Nach etwa 20 maliger Destillation theilte sich das Anfangs zwischen 226 und 251° siedende Product in zwei dem Gewichte nach gleiche Antheile, von denen der eine constant bei 226 bis 228°, der andere eben so bei 245 bis 247° siedete. Die dazwischen liegenden Antheile waren im Verhältnifs verschwindend klein.

*) Diese Annalen CXLIV, 278.

**) Vgl. daselbst CLV, 6.

Wir bezeichnen das nieder siedende Product als β-, das höher siedende als α-Nitro-Aethylbenzol.

α-Nitro-Aethylbenzol ist eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei 245 bis 246° siedet. Spec. Gew. = 1,124 (bei 25°). Durch Kochen mit einer Lösung von Chromsäure bildet sich sehr leicht *Para-Nitrobenzoësäure*.

Es wurden 4 Grm. $C_8H_9(NO_2)$ mit 17 Grm. $K_2Cr_2O_7$ und 22 Grm. H_2SO_4, welche mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt war, anhaltend gekocht. Dann wurde die unoxydirt gebliebene Nitroverbindung mit Wasser abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Soda ausgekocht. Wir erhielten eine Säure, welche alle Eigenschaften der Para-Nitrobenzoësäure besafs. Wir haben zu weiterer Bestätigung daraus das Baryumsalz dargestellt und analysirt *). Das Baryumsalz krystallisirte in grofsen, schön ausgebildeten Krystallen.

0,744 Grm. gaben 0,120 H_2O und 0,303 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	24,5	24,3
$5H_2O$	16,1	16,1.

α-Nitroäthylbenzol-Sulfosäure, α $C_8H_8(NO_2)SO_3H$, stellten wir dar durch Digeriren von α $C_8H_9(NO_2)$ mit rauchender Schwefelsäure. Dann wurde verdünnt, mit $BaCO_3$ gesättigt und die stark gefärbte Lösung des Baryumsalzes dadurch gereinigt, dafs wir sie mit Aetzbaryt kochten, wobei ein brauner Niederschlag ausfiel. Man sättigte dann mit Kohlensäure und verfuhr weiter in bekannter Weise.

Das *Baryumsalz* krystallisirte in Nadeln und entsprach der Formel $(\alpha\, C_8H_8(NO_2)SO_3)_2Ba + 5\, H_2O$.

1. 0,587 Grm. gaben 0,0755 H_2O und 0,197 $BaSO_4$.
2. 29,161 Grm. einer bei 17,5° gesättigten Lösung gaben 0,2905 $BaSO_4$.

*) Diese Annalen CXXVIII, 262.

	Berechnet	Gefunden
Ba	22,9	22,5
$5H_2O$	13,1	12,9.

100 Th. H_2O lösen bei 17,5° 2,61 Th. Salz.

α-Amido-Aethylbenzol wurde durch Reduciren der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure bereitet. Das in bekannter Weise abgeschiedene und gereinigte Product bildete eine wasserklare helle Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch bräunte. Siedepunkt = 213 bis 214°; spec. Gew. 0,975 (bei 22°).

Die aus dieser Base dargestellte *Acetyl*verbindung siedete constant bei 315 bis 317° und zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser den steten Schmelzpunkt von 94°.

0,2105 Grm. gaben 0,5635 CO_2 und 0,157 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	73,6	73,0
H_{12}	8,2	8,3.

Die *Acetyl*verbindung des α-Amido-Aethylbenzols ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in kleinen, sehr feinen Nadeln, die sich zuweilen zu glänzenden Blättchen vereinigen.

Das *salpetersaure* Salz des α-Amido-Aethylbenzols bildet weifse feine Krystallnadeln oder Prismen. In warmem Wasser leicht löslich.

0,2885 Grm. gaben 0,550 CO_2 und 0,161 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_8	52,1	52,0
H_{12}	6,5	6,3.

β-Nitro-Aethylbenzol ist flüssig, siedet bei 227 bis 228° und hat das spec. Gew. 1,126 bis 24,5°.

β-Nitro-Aethylbenzolsulfosaures Baryum enthält *kein* Krystallwasser und bildet silberglänzende weifse Krystalltäfelchen.

1. 0,6515 Grm. gaben 0,2460 $BaSO_4$.

2. 26,919 Grm. einer Lösung von 17,5° gaben 0,057 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	22,9	22,6.

100 Th. Wasser lösen bei 17,5° 0,54 Th. Salz.

β-Amido-Aethylbenzol ist flüssig, färbt sich rasch an der Luft. Spec. Gew. 0,963 (bei 22°). Siedet bei 210 bis 211°.

Das *salpetersaure* Salz desselben bildet flache unregelmäfsige sechsseitige weifse Krystalle, die sich schon im Aeufseren sehr auffallend von den Krystallen des α-Salzes unterscheiden. In heifsem Wasser sehr leicht löslich.

0,4265 Grm. gaben 0,809 CO_2 und 0,257 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	52,1	51,8
H	6,5	6,5.

Das *Acetyl*derivat siedet bei 304 bis 305° und ist in Wasser leichter löslich als die α-Verbindung.

Wie sich aus dem Obigen ergiebt, besteht eine völlige Analogie in den Derivaten des Toluols und Aethylbenzols. Das höher siedende Para-Nitrotoluol wird durch Chromsäure oxydirt, das Meta-Nitrotoluol nicht. Genau eben so wird das höher siedende α-Nitro-Aethylbenzol oxydirt, der β-Körper nicht. Das Baryumsalz der p-Nitrotoluolsulfosäure ist in Wasser viel leichter löslich, als das Baryumsalz der Metasäure. Ebenso unterscheiden sich die Ba-Salze der Nitro-Aethylbenzolsulfosäuren. Das p-Nitrotoluol giebt ein höher siedendes Toluidin und letzteres eine höhere siedende und weniger lösliche Acetylverbindung, als das Meta-Toluidin. Genau denselben Unterschied beobachten wir an den beiden Amido-Aethylbenzolen.

Nachdem eine vorläufige Notiz unserer Arbeit erschienen war *), haben auch Hofmann und Martius **) Mittheilungen über das Amido-Aethylbenzol gemacht. Nach ihnen siedet dieser Körper constant bei 212°. Da sie aber die gleichzeitige Bildung *zweier* Nitro-Aethylbenzole aufser Acht gelassen haben, so konnte ihre Base nur ein Gemenge der beiden isomeren Amido-Aethylbenzole sein.

Es sei uns gestattet im Folgenden eine Reihe von Beobachtungen mitzutheilen, welche zwar nur theilweise mit dem Aethylbenzol zusammenhängen, ursprünglich aber durch theoretische Anschauungen hervorgerufen waren, die inzwischen zu modificiren sind. Es handelte sich um die Synthese des *Tyrosins.* Da dieser Körper als zur Para-Benzoëreihe gehörig erkannt worden ist, und auch den Stickstoff in Form der Amido-Gruppe enthält, so konnte die Constitution desselben ausgedrückt werden durch die Formel:

$$C_9H_{11}NO_3 = C_6H_2\begin{cases}HO\\NH_2\\C_2H_5\\CO_2H\end{cases}$$

d. h. = *Amido-Aethyl-Paraoxybenzoësäure.*

Eine diesem Derivat entsprechende Stammsubstanz $C_9H_{10}O_3$ liefs sich erwarten bei der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf Aethylphenol

$$C_6H_4\begin{cases}HO\\C_2H_5\end{cases} + CO_2 = C_6H_3\begin{cases}HO\\C_2H_5\\CO_2H\end{cases}.$$

---

*) Zeitschr. f. Chemie 1869, 524.

**) Daselbst 1869, 693.

Bekanntlich hat Körner *) durch Behandeln von Bromphenol mit Kohlensäure und Natrium *Ortho-Oxybenzoësäure* erhalten. Stellt man nun aus diesem Bromphenol, durch Behandeln mit Jodäthyl und Natrium, ein *Aethylphenol* dar, so ist klar, dafs das Aethyl die Orthostelle im Phenol einnehmen wird, und folglich kann ein neu hinzutretendes Carboxyl nur die Para- oder Metastelle einnehmen. Es war dann weiter zu untersuchen, ob das dargestellte Aethylphenol identisch oder verschieden sein wird mit dem aus dem Sulfosalze des Aethylbenzols zu bereitenden und mit einem der beiden Oxy-Aethylbenzole (aus den isomeren Amido-Aethylbenzolen).

Aethylphenol, $C_6H_4\begin{cases}HO\\C_2H_5\end{cases}$.

Wie es scheint zeigen die verschiedenen Sulfosalze der Kohlenwasserstoffe gegen schmelzendes Aetzkali nicht immer ein gleiches Verhalten. So haben wir das Sulfosalz des Aethylbenzols unter verschiedenen Umständen mit Aetzkali erhitzt und dabei ganz verschiedene Ausbeute erhalten. Folgendes Verfahren gab uns die beste Ausbeute.

1 Theil des Kalisalzes der Sulfosäure wird mit $^1/_2$ Th. KHO in Wasser gelöst, die Lösung in der Silberschale verdunstet und die trockene Masse im Kolben, der höchstens zu $^1/_3$ angefüllt sein darf, im Oelbade erhitzt. Anfangs kann man die Hitze rasch steigern, von 240° an aber sehr langsam, so dafs man erst nach Verlauf einer halben Stunde auf 280 bis höchstens 290° anlangt. Man unterhält diese Temperatur $^1/_2$ bis 1 Stunde, säuert dann den gelösten Kolbeninhalt mit HCl an, und treibt das gebildete Aethylphenol durch Wasserdämpfe ab. Man erhält so etwa die Hälfte der theoretischen Menge. Steigt die Temperatur des Oelbades auf 300° und

*) Zeitschr. f. Chemie 1868, 326.

darüber, so ist die Ausbeute kaum nennenswerth, ja zuweilen gleich Null.

Das überdestillirte Phenol wird abgehoben, entwässert und fractionirt. Was bei 212 bis 213° übergeht, erstarrt theilweise. Die Krystalle werden gut abgepreſst, und sind dann entweder haarfeine weiſse Nadeln, oder dicke, fast zolllange Spieſse.

Das *feste* Aethylphenol schmilzt bei 46° und siedet bei 214 bis 215°. Es riecht nach Phenol und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. — Das von den Krystallen abgepreſste und durch Destillation gereinigte *flüssige* Aethylphenol siedete bei 212° und erstarrte selbst im Kältegemisch nicht.

0,1455 Grm. des *festen* Aethylphenols gaben 0,4165 CO_2 und 0,114 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	78,7	78,1
H_{10}	10	8,2	8,7
O	16	13,1	—
	122	100,0.	

Das *Aethylphenol* ist gleichzeitig von Fittig und Kiesow *) dargestellt worden. Sie geben für die feste Form den Schmelzpunkt 47 bis 48° und den Siedepunkt 209 bis 210°, halten aber die flüssige Verbindung nicht nothwendig für eine isomere Form; denn sie fanden, daſs das feste Aethylphenol beim Zusammenbringen mit kaltem Wasser sofort flüssig wird. Wir können dieses vollkommen bestätigen. Destillirt man *reines festes* Aethylphenol mit Wasser, so erhält man ein *flüssiges* Destillat, das aber, *selbst an freier Luft*, erstarrt, sobald der letzte Wassertropfen daraus abgedunstet ist. *Flüssiges* Aethylphenol konnte unter diesen Um-

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 333.

ständen nie zum Erstarren gebracht werden. Seitdem die Bildung isomerer Sulfosäuren beim Behandeln von Toluol mit Schwefelsäure nachgewiesen ist, dürfte ein Gleiches beim Aethylbenzol zu erwarten sein, und die Entstehung *zweier* Aethylphenole ist dann eben so leicht zu erklären, wie die Bildung zweier Kresole aus dem Toluol.

Behandelt man die beiden Aethylphenole in bekannter Weise mit Kohlensäure und Natrium, so entstehen die correspondirenden Carbonsäuren $C_9H_{10}O_3$. Die *Säure* aus dem *festen* Aethylphenol wird in wässeriger Lösung durch $FeCl_3$ violett gefärbt und schmilzt bei 118 bis 120°. Aus dem *flüssigen* Aethylphenol wird eine Säure von ähnlichen Eigenschaften erhalten, die aber niedriger schmilzt. Offenbar enthält das flüssige Aethylphenol noch von der festen Modification gelöst, und es wird eine homogene Säure sich nur aus dem festen Aethylphenol gewinnen lassen. Die Darstellung gröſserer Mengen des letzteren ist aber so mühsam, daſs wir von einer Verfolgung des Gegenstandes abstehen muſsten.

Aethyl-Paraoxybenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}O\,C_2H_5\\CO_2H\end{cases}$.

Gelingt es, in der Aethyl-Paraoxybenzoësäure ein Wasserstoffatom durch NO_2 zu ersetzen, so muſs durch darauf folgende Reduction ein Körper von der Zusammensetzung des *Tyrosins*, $C_9H_{11}NO_3$, gebildet werden:

$$C_9H_9(NO_2)O_3 + 6H = C_9H_9(NH_2)O_3 + 2H_2O.$$

Obgleich begreiflicherweise hier kein Tyrosin erwartet werden konnte, so versprachen doch die Eigenschaften der neu zu erwartenden Substanz, interessante Beziehungen zum Tyrosin zu bieten.

Die zu den Versuchen nöthige Paraoxybenzoësäure

wurde aus Anissäure nach dem Verfahren von Barth *) dargestellt. Die Anissäure gewannen wir nach Ladenburg und Fitz **).

Dinitro-Phenäthol, $C_6H_3(NO_2)_2O.C_2H_5$. Trägt man Aethyl-Paraoxybenzoësäure in höchst concentrirte Salpetersäure ein, so findet eine sehr heftige Einwirkung statt. Nach beendeter Reaction giefst man die Lösung in Wasser, wascht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt ihn aus Wasser um. So erhält man hellgelbe kurze Nadeln, die bei 86 bis 87° schmelzen und nichts anderes sind als *Dinitro-Phenyläthyläther*.

1. 0,2535 Grm. gaben 0,4215 CO_2 und 0,085 H_2O.
2. 0,192 Grm. gaben 22,75 CC. feuchten Stickstoff bei 22° und 743 Millimeter.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_8	96	45,3	45,3	—
H_8	8	3,7	3,7	—
N_2	28	13,2	—	13,0
O_5	80	37,8	—	—
	212	100,0.		

Dieser Körper ist bereits von Cahours ***) dargestellt worden. Wir haben seinen Versuch wiederholt und Dinitro-Phenyläthyläther dargestellt, durch allmäliges Eintragen von Phenyläthyläther in höchst concentrirte Salpetersäure. Es wurde genau derselbe Körper erhalten.

Da die *freie* Aethyl-p-Oxybenzoësäure durch die concentrirte Salpetersäure eine totale Zerstörung erlitten hatte, versuchten wir den Aether der Aethyl-p-Oxybenzoësäure zu nitriren. Letzterer, welcher zugleich als Ausgangspunkt für die Darstellung der Aethyl-p-Oxybenzoësäure selbst

*) Zeitschrift für Chemie 1866, 650.

**) Diese Annalen CXLI, 248.

***) Daselbst LXXIV, 315.

gedient hat, war nach Ladenburg und Fitz**) dargestellt worden.

Als Aethyl-p-Oxybenzoësäure-Aethyläther tropfenweise in höchst concentrirte Salpetersäure gegossen wurde, trat eine heftige Reaction ein. Die Flüssigkeit wurde in Eiswasser gegossen, wobei sich ein bald erstarrendes Oel abschied. Die Analysen des aus schwachem Weingeist umkrystallisirten Productes zeigten, dafs wir es mit einem Gemenge von wahrscheinlich Dinitro- und Trinitro-Aethyl-Paraoxybenzoësäure-Aethyläther zu thun hatten.

Obige Versuche zeigten unzweifelhaft, wie leicht sich die Aethyl-p-Oxybenzoësäure nitriren läfst, und es wurden daher noch Versuche angestellt mit Salpetersäure von geringerer Concentration.

Aethyl-p-Oxybenzoësäure löste sich in käuflicher rauchender Salpetersäure unter starker Erwärmung. Das mit Wasser gefällte Product löste sich aber nur zum geringsten Theile in NH_3 und bestand zum gröfsten Theile aus Dinitro-Phenyläthyläther.

Als wir die käufliche rauchende Salpetersäure mit dem halben Volumen roher Salpetersäure verdünnten, trat beim Eintragen von Aethyl-p-Oxybenzoësäure nur eine geringe Wärmeentwickelung ein. Von dem durch Wasser gefällten Niederschlag löste sich das Meiste in Ammoniak und zurück blieb nur wenig Dinitro-Phenetol. Was sich im Ammoniak gelöst hatte, schien nur unveränderte Säure zu sein. — In roher Salpetersäure löste sich endlich die Aethyl-p-Oxybenzoësäure nur nach längerem Erwärmen. Auch hier zeigte das gefällte Product denselben Schmelzpunkt wie die angewandte Säure und war daher auch wohl nur unveränderte Aethyl-p-Oxybenzoësäure.

St. Petersburg, Juni 1870.

*) Diese Annalen CXLI, 253.

Ueber das Verhalten des Chlorkohlenoxyds zu Kohlenwasserstoffen;

von *M. Berthelot* *).

In dem Verlaufe gewisser Versuche, über welche ich hier nicht weitere Mittheilungen zu machen brauche, war ich überrascht zu finden, dafs das Chlorkohlenoxyd die chemische Activität nicht besitzt, welche ihm in den letzten Jahren zugeschrieben worden ist. Ich wurde dadurch dazu veranlafst, die Versuche Harnitz-Harnitzky's über die Synthese organischer Säuren mittelst Chlorkohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen **) zu wiederholen; aber welche Mühe ich mir auch gegeben habe, um sie bestätigt zu finden, konnte ich doch schlechterdings kein positives Resultat erhalten. Da es sich hier um eine sehr wichtige Reaction handelt, glaube ich etwas in Einzelnheiten eingehen zu sollen.

I. *Versuche mit reinem Chlorkohlenoxyd.*

Ich habe zuerst mit gereinigtem Chlorkohlenoxyd operirt; zu diesem Zwecke habe ich diese Verbindung nach dem bekannten Verfahren dargestellt, nämlich in der Art, dafs ich ein Gemische von trockenem Chlorgas und trockenem Kohlenoxydgas durch eine Reihe von Gefäfsen leitete, welche der Sonne ausgesetzt waren, und dann durch trockene Kolben, aus welchen die Luft in dieser Weise durch die bei dem Versuche angewendeten Gase ausgetrieben wurde. Das auf diese Art erhaltene Gas ist niemals reines Chlorkohlenoxyd, sondern es enthält aufserdem freies Chlor und freies Kohlenoxyd wie auch eine geringe Menge Luft. Das freie Chlor

---

*) Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., XIII, 9.

**) Diese Annalen CXXXII, 72 und CXXXVI, 121. *D. R.*

kann durch Schütteln des Gases mit Quecksilber leicht beseitigt werden, aber weder die Luft noch das Kohlenoxyd kann man entfernen.

Das zu meinen Versuchen angewendete Gas enthielt 80 bis 90 pC. reines Chlorkohlenoxyd; die Zusammensetzung wurde übrigens für jede in Anwendung genommene Portion festgestellt. Solches von freiem Chlor befreites Gas habe ich auf die verschiedenen Kohlenwasserstoffe einwirken gelassen.

1) *Sumpfgas*, C_2H_4. — Ich habe das gereinigte Chlorkohlenoxyd mit einem gleichen Volume trockenen und reinen Sumpfgases in einer Proberöhre gemischt. Ich habe das Gemische in der Kälte und im zerstreuten Lichte mehrere Tage lang sich selbst überlassen. Ich habe ein anderes, eben so dargestelltes Gemische mehrere Stunden hindurch dem Sonnenlicht ausgesetzt. Aber es trat keine Einwirkung ein, wie daraus, dafs das Volum des Gemisches unverändert blieb, und aus der nachher angestellten Analyse hervorging.

Ich habe den Versuch in der Art wiederholt, dafs ich ein eben solches Gemische in Glasröhren einschmolz und diese auf 100° erhitzte. Ich habe denselben Versuch angestellt, indem ich 20 Stunden lang auf 200° erhitzte. Aber in dem einen Falle wie in dem anderen blieben die beiden Gase unverändert und ohne die geringste Einwirkung auf einander auszuüben, wie die quantitative Analyse des Gemisches ergab.

Endlich habe ich dasselbe Gemische in einer gekrümmten Glocke während einiger Minuten zum Dunkelrothglühen erhitzt. Es hatte keine Einwirkung statt, und ich habe das Volum jedes der beiden angewendeten Gase unverändert wiedergefunden.

Reines Sumpfgas und reines Chlorkohlenoxyd üben also keine Einwirkung auf einander aus.

2) *Aethylen*, C_4H_4. — Ich habe mit reinem Aethylen und Chlorkohlenoxyd genau dieselben Resultate erhalten. Die mit einander gemischten Gase übten schlechterdings keine Einwirkung auf einander aus, weder in der Kälte und im zerstreuten oder im directen Sonnenlichte, noch bei mehrstündigem Erhitzen auf 100 oder 200°, noch endlich, wenn sie während mehrerer Minuten zum Dunkelrothglühen erhitzt wurden.

Auch die Anwesenheit von Platinschwamm veranlafste, weder in der Kälte noch bei Dunkelrothglühhitze, die Einwirkung nicht.

3) *Acetylen*, C_4H_2. — Ich hoffte auf mehr Erfolg bei dem Acetylen, auf Grund der grofsen chemischen Activität dieses Kohlenwasserstoffes. Ich habe einerseits mit einem Gemische aus 1 Volum Acetylen und 3 Volumen Chlorkohlenoxyd operirt, andererseits mit einem Gemische aus 1 Volum Chlorkohlenoxyd und 3 Volumen Acetylen. Weder in der Kälte und im zerstreuten Lichte, noch im Sonnenlichte, noch bei Anwesenheit von Platinschwamm, noch bei 20 stündigem Erhitzen auf 100 oder 200° trat irgend eine Einwirkung ein, wie aus der quantitativen Analyse der Gasgemische hervorging.

Bei Rothglühhitze zeigte sich die Umwandlung des Acetylens zu Benzin und den anderen Polymeren äufserst verlangsamt durch die Anwesenheit des Chlorkohlenoxyds. In der That fanden sich nach einstündigem Erhitzen des an Acetylen reichsten Gasgemisches noch die ganze Menge des Chlorkohlenoxyds und sechs Siebentel des Acetylens unverändert wieder. Das fehlende Siebentel hatte sich übrigens, wie gewöhnlich, zu Polymeren und namentlich zu Benzin umgewandelt, dessen Anwesenheit nachgewiesen wurde; aber Benzoylchlorür hatte sich nicht gebildet, obgleich der Ent-

stehungszustand des Benzins diese Bildung hätte begünstigen sollen.

4) *Benzin*, $C_{12}H_6$. — Das Benzin löst eine grofse Menge Chlorkohlenoxyd. Ich habe die gesättigte Lösung mit einem Ueberschusse des Gases zusammengebracht, und damit in der Kälte und im zerstreuten Lichte, dann in der Sonne, dann bei 100° operirt. Ich habe weder eine Verminderung des Volumes des nicht gelösten Gases noch Bildung von Benzoylchlorür constatirt. — Die Anwesenheit des letzteren Chlorürs, wenn dasselbe nachher dem Benzin zugesetzt wird, kann indessen sehr leicht in der Art nachgewiesen werden, dafs man die Flüssigkeit mit siedender wässeriger Kalilösung und dann die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure behandelt; die Benzoësäure scheidet sich in Krystallen aus, welche man nicht mit dem unter diesen Umständen auch oft ausgeschiedenen Chlorkalium verwechseln darf; aber dieses Salz ist löslich in weiter zugesetztem Wasser und unlöslich in Aether. Die letzten Spuren Benzoësäure können aus einer solchen Flüssigkeit durch Schütteln derselben mit Aether ausgezogen werden, welchen letzteren man dann verdampft. Ich habe mich davon überzeugt, dafs man nur 2 oder 3 Milligrm. Benzoylchlorür anzuwenden braucht, um leicht krystallisirte Benzoësäure zu erhalten. Das Benzin gab aber nach der Behandlung mit Chlorkohlenoxyd davon keine Spur.

Das Chlorkohlenoxyd übt also auf die Kohlenwasserstoffe keine Einwirkung aus.

Aber die Umstände, unter welchen Harnitz-Harnitzky seine Versuche ausführte, waren *) complicirtere, als die im Vorhergehenden besprochenen. Derselbe theilt nämlich mit, dafs er im Sonnenlichte Chlor und Kohlenoxyd in einer

*) Nach den von ihm im Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., I, 323 gemachten Mittheilungen.

Reihe von Glasgefäfsen auf einander einwirken liefs und dann das Gasgemische, welches er mit Unrecht als reines Chlorkohlenoxyd betrachtete, durch den Dampf von siedendem Benzin im Sonnenlichte leitete. Unter diesen Umständen enthält jedoch das rohe Gasgemische neben Chlorkohlenoxyd auch freies Chlor und freies Kohlenoxyd, deren Verbindung sich bei Anwesenheit von Benzindampf weiter fortsetzt. Ich mufste den Einflufs dieser verschiedenen Umstände, an sich und unter absichtlicher Steigerung jedes derselben, untersuchen.

II. *Versuche mit Chlorkohlenoxyd bei Gegenwart von überschüssigem Chlor.*

Vermag freies Chlor die Vereinigung des Chlorkohlenoxyds mit den Kohlenwasserstoffen zu veranlassen?

Um diese Frage zu beantworten, habe ich das gereinigte Chlorkohlenoxyd mit etwas freiem Chlor gemischt und das Gemische in der Kälte auf Benzin einwirken gelassen. Es bildete sich keine Spur Benzoylchlorür.

Als Chlorkohlenoxyd mit einer kleinen Menge Chlor und dann einerseits mit Aethylen, andererseits mit Sumpfgas gemischt wurde, resultirte nicht die Bildung irgend eines besonderen Körpers, weder eines flüssigen noch eines festen.

III. *Versuche mit Kohlenoxyd und Chlor, d. h. mit Chlorkohlenoxyd im Entstehungszustand.*

Ich habe trockenes Chlor und trockenes Kohlenoxyd nach gleichen Volumen gemischt, was sich leicht in der Art bewerkstelligen läfst, dafs man einen mit Chlor gefüllten Kolben über der Mündung eines mit Kohlenoxyd gefüllten von gleicher Capacität umstülpt und die beiden Gase sich mischen läfst, bis die beiden Kolben gleich intensive Färbung zeigen. Ich habe dann in jeden der beiden Kolben etwas

Benzin gegeben. Ich habe diese Kolben einerseits dem zerstreuten Lichte, andererseits dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. In dem einen Falle wie in dem anderen hatte Einwirkung des Chlors auf die beiden zusammengebrachten Körper, das Benzin und das Kohlenoxyd, statt: fast sofort im directen Sonnenlichte, langsamer im zerstreuten Lichte.

In beiden Fällen bildeten sich zugleich krystallisirtes Chlorbenzin, $C_{12}H_6Cl_6$, und Chlorkohlenoxyd, $C_2O_2Cl_2$. Die weitere Analyse der Gase zeigte sogar an, dafs das Chlor sich nahezu gleichmäfsig auf das Benzin und das Kohlenoxyd vertheilt hatte. Aber in keinem der beiden Fälle bildete sich auch nur die geringste Menge Benzoylchlorür, das dann in Benzoësäure umwandelbar gewesen wäre.

Ich habe auch noch das Chlor auf ein Gemische von Sumpfgas und Kohlenoxyd nach gleichen Volumen einwirken gelassen, sowohl in zerstreutem Licht als im directen, aber ohne dafs ich jemals Acetylchlorür erhalten hätte. Im zerstreuten Lichte wirft sich die Einwirkung des Chlors vorzugsweise auf das Kohlenoxyd, wenn sich gleichwohl auch eine kleine Menge Methylchlorür bildet.

Ich habe auch einen langsamen Strom von trockenem Chlorgas und einen eben solchen von trockenem Kohlenoxydgas in einen mit Papier umgebenen Kolben treten lassen, um die beiden Gase zu mischen ohne sie zu verbinden; dann habe ich dieses Gemische in eine geräumige Retorte geleitet, welche etwa 20 Grm. siedendes Benzin enthielt und dem Sonnenlicht ausgesetzt war. Die Gase traten direct in den Dampf des Kohlenwasserstoffs ein und entfärbten sich alsbald. Es bildeten sich Chlorkohlenoxyd und verschiedene chlorhaltige Derivate des Benzins. Aber diese Producte gaben bei Behandlung mit siedender Kalilauge u. s. w. nicht die geringste Spur Benzoësäure.

IV. *Versuche mit rohem Chlorkohlenoxyd, das mit Chlor und Kohlenoxyd gemischt war, unter Mitwirkung von Wärme und Licht.*

Das sind die complicirteren Bedingungen des von Harnitz-Harnitzky beschriebenen Versuches. Ich habe denselben wiederholt und mich dabei sorgfältigst an die von diesem Chemiker gemachten Angaben gehalten. Das trockene Chlorgas und das trockene Kohlenoxydgas wurden Blase für Blase gemischt und langsam durch eine Reihe von Glasgefäfsen geleitet, in welchen die Vereinigung vor sich ging. Diese ist jedoch unter diesen Umständen niemals eine vollständige; ich habe mich davon durch die Analyse mehrerer Proben des Gases überzeugt, welche während der Dauer des Versuches dem Gasstrom und selbst bei dem Eintreten desselben in die, das Benzin enthaltende Retorte entnommen wurden. Ich gebe die Zusammensetzung der einen dieser Proben :

Freies Chlor	10
Chlorkohlenoxyd	37
Kohlenoxyd	11
Luft	42
	100.

Dieses Gasgemische wurde in eine geräumige Retorte geleitet, welche etwa 30 Grm. zum lebhaften Sieden gebrachtes Benzin enthielt und dem Sonnenlichte ausgesetzt war. Die Gase traten nur in den Dampf, in Befolgung der von Harnitz-Harnitzky gegebenen Vorschrift. — Es hatte reichliche Bildung von Chlorbenzin, $C_{12}H_6Cl_6$, und von Chlorsubstitutionsproducten des Benzins statt. Das rohe Product gab bei der Destillation nur einige Tropfen Flüssigkeit in der Nähe des Siedepunktes des Benzoylchlorürs. Diese Flüssigkeit wurde, wie auch die flüchtigeren Producte und der Rückstand in

der Retorte, für sich mit Kali behandelt, aber ohne irgend ein Resultat; ich habe keine Spur Benzoylchlorür und also auch keine Benzoësäure erhalten.

Da sich bei diesem Versuche Chlorbenzin, das heifst ein Additionsproduct gebildet hatte, glaubte ich, dafs es nothwendig sein könne, unter denjenigen Bedingungen zu operiren, welche als die für die einfache Substitution des Chlors an die Stelle von Wasserstoff in dem Benzin günstigsten betrachtet werden. Ich habe deshalb diesen Versuch in der Art wiederholt, dafs dem Benzin einige Hunderttheile Jod zugesetzt, sonst aber alle Umstände wie vorher belassen wurden. Was die Bildung von Benzoylchlorür betrifft, hat auch dieser Versuch, wie alle die anderen von mir angestellten, lediglich ein negatives Resultat ergeben.

Ueber das Verhalten des Chlorkohlenoxyds zu Benzin;

von *Demselben* *).

Da ich in einer deutschen Zeitschrift gelesen habe, dafs es Graebe gelungen ist, das Chlorkohlenoxyd auf Anthracen so einwirken zu lassen, dafs er ein Kohlenstoffderivat dieses Kohlenwasserstoffs erhielt, so habe ich geglaubt, meine Versuche wieder aufnehmen zu sollen. Ich habe dieses Mal mit Benzin, Naphtalin, Anthracen und Acenaphten operirt und zuerst gasförmiges, dann auch nach dem neuen Verfahren erhaltenes flüssiges Chlorkohlenoxyd angewendet.

*) Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., XIII, 391.

1) Als gasförmiges Kohlenoxyd mit Anthracen oder mit Acenaphten in einer gekrümmten Glocke fünf Minuten lang zum Dunkelrothglühen erhitzt wurde, ergab sich kein Resultat.

2) Aber anders verhielt es sich, wenn die Einwirkung in geschlossenen Röhren 15 Stunden lang bei 230° andauern gelassen wurde. Nachher fand sich das (im Ueberschusse angewendete) Anthracen geschwärzt und das Volum des Gases gröfser geworden. Die Analyse des Gases ergab, dafs das Chlorkohlenoxyd verschwunden und an seine Stelle ein dreifaches Gasvolum, aus Kohlenoxyd und Chlorwasserstoffsäure bestehend, getreten war:

$$C_{28}H_{10} + C_2O_2Cl_2 = C_2O_2 + 2\,HCl + C_{28}H_8.$$

Der Rückstand in der Röhre gab bei Behandlung mit siedender Kalilösung an diese keine Spur einer organischen Säure ab; dieser Rückstand besafs übrigens eine complicirte Zusammensetzung; ich habe ihm oben die Formel $C_{28}H_8$ beigelegt, um auszudrücken, dafs er sich von dem Anthracen durch Austreten von Wasserstoff aus dem letzteren ableitet, welcher Wasserstoff zur Bildung von Chlorwasserstoffsäure gedient hat.

Wenn auch dieser Versuch von dem von Graebe ausgeführten verschieden ist, so ist er doch nicht dem letzteren widersprechend; denn das Kohlenoxyd und die Chlorwasserstoffsäure können aus dem Chlorür des Radicals einer organischen Säure entstehen, welche durch die Hitze von 230° zerstörbar ist.

3) Das Acenaphten, $C_{24}H_{10}$, verhielt sich bei 230° ganz in derselben Weise; das Chlorkohlenoxyd verschwand und fand sich durch ein dreimal so grofses Volum eines aus Kohlenoxyd und Chlorwasserstoffsäure bestehenden Gases ersetzt:

$$C_{24}H_{10} + C_2O_2Cl_2 = C_2O_2 + 2\,HCl + C_{24}H_8.$$

In dem Rückstand in den Röhren war kein Chlorür eines organischen Säureradicals enthalten.

4) Hingegen wird das Naphtalin bei 15 stündigem Erhitzen mit Chlorkohlenoxyd auf 230° nicht im Geringsten angegriffen.

5) Auch das Benzin wird bei 15 stündigem Erhitzen mit Chlorkohlenoxyd auf 230° nicht angegriffen; es bildet sich weder Benzoylchlorür noch Kohlenoxyd.

6) Doch schien es mir Interesse zu bieten, wo möglich die Untersuchung des Verhaltens des Chlorkohlenoxyds zu dem Benzin bis zu dem Punkte zu verfolgen, wo Einwirkung eintrete. Ich habe diesmal mit flüssigem Chlorkohlenoxyd operirt, welches mit dem 5- bis 6 fachen Volume Benzin gemischt war. Ich habe das Ganze während 36 Stunden auf 320° erhitzt. Nach dieser Zeit war das Chlorkohlenoxyd fast vollständig verschwunden. Es war, wie bei dem Versuche mit Anthracen, durch ein Gemische von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoffsäure ersetzt worden. Die den Vorgang repräsentirende Gleichung mag sein :

$$C_{12}H_6 + C_2O_2Cl_2 = C_2O_2 + 2\,HCl + C_{12}H_4,$$

oder wohl eher :

$$C_{12}H_6 + 3\,C_2O_2Cl_2 = C_{12} + 6\,HCl + 3\,C_2O_2.$$

Das Benzin war dabei theilweise verkohlt worden. Die unverändert gebliebene Portion enthielt kein Chrysen, sondern nur Spuren eines flüchtigen Kohlenwasserstoffes von stärkerem Geruche, welchen ich bereits bei Darstellung des Phenyls durch die Einwirkung von Rothglühhitze auf das Benzin beobachtet habe (Phenylen, $C_{12}H_4$?).

Es hatte sich nicht die geringste Spur Benzoylchlorür gebildet.

7) Man könnte gegen diesen Versuch einwenden, dafs bei ihm über die stattgefundene Einwirkung hinausgegangen und das vielleicht zuerst gebildete Benzoylchlorür wieder

zerstört worden wäre. Ich habe deshalb nochmals ein Gemische von Benzin und flüssigem Chlorkohlenoxyd während 20 Stunden auf 280° erhitzt. Diese Bedingungen bezeichnen nahezu die Grenze, bei welcher noch Reaction eintritt; denn das Chlorkohlenoxyd bleibt fast seiner ganzen Menge nach bestehen. Indessen sieht man eine Spur von kohliger Substanz zum Vorscheine kommen, während das Benzin den oben erwähnten eigenthümlichen Geruch annimmt. Bei Behandlung mit Kali gab es nicht die geringste Spur Benzoësäure.

8) Wenn das Benzoylchlorür unter diesen Umständen nicht auftritt, so liegt diefs nicht etwa daran, dafs es unter denselben nicht bestehen könne. Ich habe es nämlich während 120 Stunden hinter einander bei 290° erhalten, ohne dafs es eine deutliche Veränderung erfahren hätte.

Bei 120 stündigem Erhitzen des Acetylchlorürs auf 290° widersteht auch dieses, abgesehen davon, dafs eine Spur Chlorwasserstoffsäure und brauner Substanz entstehen. Aber selbst diese Anzeigen einer beginnenden Zersetzung sind bei dem Versuche mit Benzoylchlorür nicht wahrzunehmen.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dafs freies Chlorkohlenoxyd auf freies Benzin bei keiner Temperatur unter Bildung von Benzoylchlorür einwirkt.

Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf den Octylwasserstoff;

von *P. de Clermont* und *Fontaine* *).

Es bot Interesse, zu untersuchen, ob das von Harnitz-Harnitzky **) angegebene und von ihm für die Essig-

*) Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., XIII, 494.

**) Diese Annalen CXXXVI, 121.

säure und die Capronsäure erprobte allgemeine Verfahren zur Synthese der flüchtigen fetten Säuren auch für die höheren Glieder dieser Reihe anwendbar sei; dieses Verfahren besteht bekanntlich darin, Chlorkohlenoxyd auf den Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} einwirken zu lassen und das entstehende Chlorür des Säureradicals mittelst Wasser zu zersetzen:

$$C_nH_{2n+2} + COCl_2 = C_{n+1}H_{2n+1}OCl + HCl;$$
$$C_{n+1}H_{2n+1}OCl + H_2O = C_{n+1}H_{2n+2}O_2 + HCl.$$

Bei dem Versuch, über dessen Resultat wir hier Mittheilung machen, wurde in der Absicht, die Säure $C_9H_{18}O_2$ darzustellen, Octylwasserstoff angewendet. Letzterer war erhalten durch Einwirkung von Zink und verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf das von dem Ricinusöl aus dargestellte Octyljodür; er war durch Behandlungen mit Salpetersäure und Rectificationen über Natrium gereinigt worden, bis er den constanten Siedepunkt 125° zeigte. 5 Grm. dieses Octylwasserstoffs wurden mit 3½ Grm. flüssigen Chlorkohlenoxyds in ein Glasrohr eingeschmolzen und 10 Stunden lang im Oelbad auf 140° erhitzt; da nach Ablauf dieser Zeit noch keine Einwirkung stattgefunden hatte, wurde die Temperatur auf 180° gesteigert und hier während 10 Stunden erhalten; nach dem Oeffnen des Rohres wurde festgestellt, dafs die beiden Körper nicht auf einander eingewirkt hatten, und es liefs sich durch Destillation erst Chlorkohlenoxyd und dann Octylwasserstoff erhalten. Während des Uebergehens des letzteren stieg die Temperatur nicht über 125°.

Diese Thatsachen beweisen, dafs der Octylwasserstoff nicht unter den hier vorhandenen Bedingungen auf das Chlorkohlenoxyd einwirkt, aber sie schliefsen keineswegs die Möglichkeit aus, dafs diese beiden Körper unter abgeänderten Versuchsbedingungen auf einander einwirken können.

Beiträge zur Kenntnifs des Chlorkohlenoxyds;

von *M. Berthelot* *).

1) Nach dem folgenden Verfahren läfst sich leicht ein kleines Volum Chlorkohlenoxydgas darstellen. Man braucht nur durch Verdrängung von einer Reihe von Gefäfsen, deren Capacität gleich grofs ist, die einen mit trockenem Chlorgas, die anderen mit trockenem Kohlenoxydgas zu füllen. Dann stülpt man je ein mit Chlorgas gefülltes Gefäfs über ein mit Kohlenoxydgas gefülltes, so dafs die Mündungen auf einander kommen, und umstreicht diese mit Talg, um das Eindringen von Luft zu verhindern. Nach einigen Augenblicken haben sich die beiden Gase gemischt und ist die Färbung in den beiden Gefäfsen gleich intensiv geworden. Man nimmt diese dann von einander und verschliefst sie sofort sorgfältig mittelst eingeschliffener Glasstöpsel, die seitlich mit Talg bestrichen sind. Man läfst sie während einiger Tage stehen, bis der Inhalt nahezu farblos geworden ist. Man öffnet alsdann die Gefäfse unter Quecksilber, welches letztere das freie Chlor wegnimmt und etwa die Hälfte des Raumes jedes Gefäfses erfüllt, gemäfs der bekannten Beziehung zwischen den Volumen : $C_2O_2 + Cl_2 = C_2O_2Cl_2$.

2) Das Chlorkohlenoxyd ist sehr löslich in Benzin, in krystallisirbarer Essigsäure und in den meisten flüssigen Kohlenwasserstoffen. Man kann es aus diesen Lösungen durch Erhitzen derselben bis zum Sieden wieder entwickeln; doch ist das in dieser Art erhaltene Gas nicht rein. Nicht nur zersetzt die geringste Spur freien Wassers, welches in den Lösungsmitteln enthalten ist, bei dem Sieden eine äqui-

*) Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., XIII, 14.

valente Menge des Chlorkohlenoxyds unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure, sondern das aufgesammelte Gas ist aufserdem auch durch die Dämpfe der organischen Substanz verunreinigt, und diese Verunreinigung ist mehr zu befürchten als die von etwas Luft oder Kohlenoxydgas.

3) Kaltes Wasser löst hingegen nur sehr wenig Chlorkohlenoxydgas, ein gleiches oder höchstens das zweifache Volum, und zersetzt es nur äufserst langsam. Dieses Verhalten läfst sich, wie ich sogleich näher angeben werde, für die Analyse verwerthen.

Absoluter Alkohol wandelt das Chlorkohlenoxyd unmittelbar zu einer wohlbekannten ätherartigen Verbindung um. Wässeriges Kali und wässeriges Ammoniak absorbiren es sofort.

4) Ich mache noch auf die folgende Reaction als eine für das Chlorkohlenoxyd characteristische aufmerksam. Wird dieses Gas mit schwach befeuchtetem zweifach-kohlensaurem Kali zusammengebracht, so verdreifacht sich sein Volum und das Gas ist dann doch noch durch Aetzkali vollständig absorbirbar:

$$C_2O_2Cl_2 + 2(C_2O_4 . KO . HO) = 3 C_2O_4 + 2 KCl + H_2O_2.$$

Kein anderes Gas verhält sich in derselben Weise.

Ueber die Analyse von Gasgemischen, welche Chlorkohlenoxyd enthalten;

von *Demselben* *).

Bei den Untersuchungen über das Verhalten des Chlorkohlenoxyds zu Kohlenwasserstoffen, welche ich in dem Vor-

---

*) Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., XIII, 15.

hergehenden mitgetheilt habe, hatte ich Gelegenheit, sehr verschiedenartige Gasgemische zu analysiren, welche Chlorkohlenoxyd enthielten. Diejenigen, welche sich ähnlichen Schwierigkeiten gegenüber sehen möchten, werden es mir ohne Zweifel Dank wissen, wenn ich hier einige Angaben darüber mache, wie sich solche Analysen, wenn auch nur approximativ, ausführen lassen.

I. Es handle sich um ein Gasgemische, welches Chlor, Chlorkohlenoxyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Stickstoff enthält.

1) Man schüttelt das Gas mit Quecksilber, um das *Chlor* zu entziehen.

2) Man behandelt es dann mit Kali behufs Entziehung des *Chlorkohlenoxyds.*

3) Man entfernt den *Sauerstoff* mittelst pyrogallussauren Kali's.

4) Man bestimmt das *Kohlenoxyd* mittelst Kupferchlorür.

Das ist der einfachste Fall; wir wollen sogleich zum complicirtesten übergehen.

II. Handle es sich um ein Gasgemische, welches Chlorkohlenoxyd, Chlor, Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe, endlich noch Sauerstoff und Stickstoff enthält. Eine so complicirte Zusammensetzung kommt häufig vor bei den Versuchen über die gleichzeitige Einwirkung von feuchtem Chlor auf Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe.

1) Man schüttelt das Gas mit Quecksilber, um das freie *Chlor* zu entziehen, dessen Menge man auf diese Art bestimmt.

2) Man behandelt dann das Gas mit einem einzigen Tropfen Wasser, welcher die *Chlorwasserstoffsäure* absorbirt, ohne sofort auf das Chlorkohlenoxyd chemische Einwirkung auszuüben. Eine so kleine Menge Wasser wird übrigens auch keine in Betracht kommende Absorptionswirkung auf das Chlorkohlenoxyd oder auf die Kohlensäure ausüben.

3) Man behandelt nun das Gas mit Einem Tropfen absolutem Alkohol, welcher sofort das *Chlorkohlenoxyd* absorbirt und es zu einem entsprechenden Aether umwandelt. — Man scheidet das Gas von der Flüssigkeit und nimmt den Alkoholdampf mittelst eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure hinweg.

4) Man behandelt das rückständige Gas mit einem Tropfen concentrirter Kalilösung, um die *Kohlensäure* zu entfernen.

5) Die Analyse wird alsdann in gewöhnlicher Weise zu Ende geführt, d. h. in der Art, dafs man den Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali, gewisse Kohlenwasserstoffe durch Brom, das Kohlenoxyd durch Kupferchlorür absorbiren läfst und erforderlichen Falles die eudiometrische Verbrennung des noch rückständigen Gases vornimmt.

Untersuchungen über das Trimethylbenzol.

Vierte Abhandlung.

Ueber die Constitution der Xylylsäure und Paraxylylsäure und eine neue Modification des Dimethylbenzols;

von *Rud. Fittig* und *Paul Bieber*.

In der zweiten Abhandlung über diese Untersuchungen *) haben wir die Gründe entwickelt, welche uns zu der Annahme nöthigen, dafs in dem synthetisch dargestellten Trimethylbenzol, dem sogenannten Pseudocumol, die drei Methyl-

*) Diese Annalen CLI, 283.

atome sich in der Stellung 1 : 3 : 4 befinden. Von diesen drei Methylatomen sind zwei mit gleicher Leichtigkeit oxydirbar, und man erhält deshalb beim Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure neben *einer* zweibasischen Säure *zwei* verschiedene einbasische Säuren, welche wir mit den Namen Xylylsäure und Paraxylylsäure bezeichneten. Man hat durchaus keine Anhaltspunkte, um a priori zu bestimmen, welche beiden Methylatome es sind, die bei der Oxydation in Carboxyl verwandelt werden, und noch weniger kann man sagen, welches von ihnen oxydirt werden mufs, wenn die Xylylsäure, und welches, wenn die Paraxylylsäure entstehen soll. Um diese für die Erklärung der vorliegenden feinen Isomerieverhältnisse so wichtigen Fragen zu entscheiden, giebt es nur *ein* sicheres und einigermafsen leicht ausführbares Mittel. Man mufs aus den beiden Säuren die Carboxylgruppe wieder herausreifsen, durch Wasserstoff ersetzen und untersuchen, welche Modificationen des Dimethylbenzols auf diese Weise entstehen. Von den drei Modificationen des Dimethylbenzols, welche die Theorie voraussehen läfst, sind bis jetzt zwei, das Methyltoluol und das Isoxylol, gut bekannt, und diese liefern bei der Oxydation sowohl wie bei der Substitution so gut characterisirte und so sehr von einander verschiedene Derivate, dafs sie daran mit der gröfsten Leichtigkeit erkannt und von einander unterschieden werden können. Durch die früheren Untersuchungen des Einen von uns ist, wenn nicht mit Sicherheit, so doch mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit nachgewiesen worden, dafs die beiden Methylatome im Methyltoluol sich in der Stellung 1 : 4, im Isoxylol dagegen in der Stellung 1 : 3 befinden *); in dem dritten, bisher nicht bekannten Dimethyl-

*) Diese Annalen CLIII, 265.

benzol müssen sie danach die Stellung 1 : 2 haben. Sobald man weifs, welches von diesen drei Dimethylbenzolen durch Entfernung der Carboxylgruppe aus der Xylylsäure, und welches aus der Paraxylylsäure entsteht, ergiebt sich die Constitution dieser Säuren von selbst.

Um diese Untersuchung ausführen zu können, haben wir uns zunächst eine gröfsere Menge von Xylylsäure und Paraxylylsäure dargestellt. Wir gingen dabei vom Xylol des Steinkohlentheers aus und verfuhren genau so, wie in der ersten Abhandlung über diese Untersuchungen *) angegeben ist. Natürlich kam es uns vor Allem darauf an, die beiden Säuren scharf von einander zu trennen und jede von ihnen in absolut reinem Zustande zu erhalten. Dabei stiefsen wir jedoch, als wir das früher beschriebene Trennungsverfahren mittelst der Calciumsalze einschlugen, auf eine unerwartete und früher niemals beobachtete Schwierigkeit. Als wir nämlich die Lösung, aus welcher die gröfste Menge des paraxylylsauren Calciums herauskrystallisirt war, eindampfen wollten, schied sich, bevor noch die Flüssigkeit ins Sieden kam, eine beträchtliche Menge eines weifsen krystallinischen Niederschlags ab. Die heifs davon abfiltrirte Lösung setzte beim Erkalten und längerem Stehen entweder Nichts oder nur noch einige Krystalle von paraxylylsaurem Calcium ab; als sie darauf aber wieder erhitzt wurde, wiederholte sich dieselbe Erscheinung, wie vorher. Das in der Hitze abgeschiedene Salz bestand im Wesentlichen aus xylylsaurem Calcium, welches nur mit kleinen Mengen von paraxylylsaurem Calcium und dem Calciumsalz einer fremden, sehr niedrig schmelzenden und in Alkohol sehr leicht löslichen Säure verunreinigt war. Es war nicht möglich, durch Umkrystalliren aus Wasser aus diesem Gemenge reines xylyl-

*) Diese Annalen CLI, 257.

saures Calcium zu isoliren. Die bei Siedehitze bereitete Lösung schied beim Erkalten Nichts ab und beim Verdunsten bildeten sich sofort wieder Krusten auf der Oberfläche. Dagegen erhielten wir durch Ausfällen der Säure mit Salzsäure und Umkrystallisiren derselben aus Alkohol sehr leicht fast die ganze Menge der Xylylsäure in reinem, prachtvoll krystallisirtem Zustande, während die Beimengungen in der alkoholischen Mutterlauge gelöst blieben. Die Eigenschaft des xylylsauren Calciums, sich beim Erhitzen seiner noch ziemlich verdünnten Lösung in Krystallkrusten abzuscheiden, war uns neu; wir hatten dieselbe bei unseren früheren Versuchen nie beobachtet und wir beobachteten sie auch jetzt nicht, als wir die reine, aus Alkohol krystallisirte Xylylsäure in ihr Calciumsalz verwandelten und die Lösung desselben eindampften. Ueber die Natur der fremden, niedrig schmelzenden Säure, deren Gegenwart augenscheinlich die Ursache der unangenehmen, die Trennung sehr erschwerenden Erscheinung ist, haben wir keinen Aufschlufs erhalten können, weil sie nur in verhältnifsmäfsig geringer Menge vorhanden war und weil wir kein Mittel besafsen, um sie ganz frei von Xylylsäure und Paraxylylsäure zu erhalten. Die Bildung dieser Säure ist offenbar einer Verunreinigung des angewandten Pseudocumols zuzuschreiben; denn bei unseren früheren Versuchen, die in weit kleinerem Mafsstabe ausgeführt wurden und bei welchen auf die Reinigung des Kohlenwasserstoffs gröfsere Sorgfalt verwandt worden war, hatten wir diese Säure nicht erhalten.

Xylylsäure. Reine, genau bei 125° schmelzende Xylylsäure wurde mit dem dreifachen Gewicht gebrannten Kalks innig gemischt und das Gemenge in mehreren kleinen Portionen aus Glaskölbchen, deren Boden vorher mit einer Schicht von Aetzkalk bedeckt war, der Destillation unterworfen. Die Zersetzung erfolgte schon bei verhältnifsmäfsig niedriger

Temperatur, und es destillirte eine fast farblose Flüssigkeit über, die nach dem Entwässern mit Chlorcalcium über einem kleinen Stückchen Natrium rectificirt wurde. Dabei ging sie vollständig vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 137 und 137,5° über. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff war eine sehr befriedigende; sie entsprach nahezu der theoretisch berechneten. Um zu erforschen, welche Modification vom Dimethylbenzol entstanden war, brachten wir zunächst einen Theil des Kohlenwasserstoffs mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zusammen, erwärmten einige Zeit gelinde, gossen dann in Wasser und lösten den abgeschiedenen Krystallbrei in siedendem Alkohol. Beim Erkalten schieden sich prachtvolle glänzende, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 176° lag. Dieses sind genau die Eigenschaften des Trinitro-Isoxylols *). In der von den Krystallen abfiltrirten alkoholischen Lösung war keine andere chemische Verbindung mehr enthalten.

Ein anderer Theil des Kohlenwasserstoffs wurde mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Die so erhaltene Säure war reine Isophtalsäure; sie krystallisirte aus siedendem Wasser in haarfeinen langen Prismen, die bei 300° noch nicht geschmolzen waren. Die Isophtalsäure war das einzige nachweisbare Oxydationsproduct, sie war vollständig frei von jeder Spur von Terephtalsäure.

Als wir unsern Kohlenwasserstoff mit einem grofsen Ueberschufs von Brom längere Zeit stehen liefsen und dann das unverbundene Brom durch Schütteln mit Kalilauge fortnahmen, erhielten wir eine Verbindung, die ganz andere Eigenschaften, als das früher beschriebene Dibrom-Isoxylol

*) Diese Annalen CXLVIII, 5.

besafs. Sie war in siedendem Alkohol ungleich schwerer, in kaltem fast gar nicht, leicht in Benzol löslich und krystallisirte in feinen farblosen Nadeln, welche genau bei 241° schmolzen.

Dieselbe Verbindung erhielten wir, als wir die reine, bei 72° schmelzende, aus Xylol dargestellte Dibromverbindung mit einem grofsen Ueberschufs von Brom einen Tag stehen liefsen.

I. 0,38535 Grm. der aus Xylylsäure erhaltenen Verbindung gaben 0,31925 CO^2 = 0,08707 C, und 0,047 H^2O = 0,00522 H.
0,2225 Grm. gaben 0,39655 AgBr = 0,16877 Br.

II. 0,2539 Grm. der aus Dibromxylol erhaltenen Verbindung gaben 0,45 AgBr = 0,19152 Br.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C^8	96	22,75	22,69	—
H^6	6	1,42	1,36	—
Br^4	320	75,83	75,38	75,44
	422	100,00.		

Diese Verbindung ist demnach *Tetrabrom-Isoxylol*, $C^6Br^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$. Die vier Bromatome müssen sämmtlich in den Benzolrest eingetreten sein; denn durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali wurde der Körper nicht verändert und es liefs sich nach dem Eindampfen und Auflösen des Rückstandes in Wasser keine Spur von Brom in der wässerigen Lösung nachweisen.

Nach diesen Versuchen ist es unzweifelhaft, dafs das aus der Xylylsäure entstehende Dimethylbenzol Isoxylol ist. Als sehr characteristisch für diesen Kohlenwasserstoff fand der Eine von uns früher die Eigenschaft desselben, von verdünnter Salpetersäure durchaus nicht angegriffen zu werden. Später *) hat Ahrens durch langes Kochen von käuflichem

*) Zeitschrift für Chemie, n. F. V, 102.

Xylol mit verdünnter Salpetersäure ein Gemisch von Säuren erhalten, unter welchen nach ihm auch eine vom Isoxylol sich ableitende Isotoluylsäure enthalten sein soll. Da uns von den obigen Versuchen noch eine ziemliche Quantität reinen Isoxylols übrig geblieben war, hielten wir es für angebracht, dieses zur Controle unserer früheren Beobachtungen zu benutzen. 2 Grm. Kohlenwasserstoff wurden mit einem grofsen Ueberschufs von verdünnter Salpetersäure (1 Th. Säure von 1,4 spec. Gew. und 2 Th. Wasser) am aufwärts gerichteten Kühler 20 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Dabei blieb die Menge des Kohlenwasserstoffs dem Anschein nach ganz unverändert, es entwickelte sich weder eine Spur von rothen Dämpfen, noch schied sich beim Erkalten irgend etwas Festes ab. Das Ganze wurde darauf mit Wasser stark verdünnt und bis auf das ursprüngliche Volumen abdestillirt, dann wieder Wasser zugesetzt, von Neuem abdestillirt und diese Operation so lange fortgesetzt, bis das Destillat etwa $^{3}/_{4}$ Liter betrug. Wenn sich eine der Toluylsäure isomerische Säure gebildet hatte, mufste diese jetzt nothwendigerweise im Destillat enthalten sein; allein als wir die ganze Flüssigkeit, nach Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium bis zur stark alkalischen Reaction, auf ein Volumen von 2 bis 3 CC. verdampft hatten und darauf Salzsäure hinzusetzten, schied sich keine Spur einer organischen Säure ab. Wir müssen danach unsere früheren Angaben vollkommen aufrecht erhalten. Das reine Isoxylol wird von einer Salpetersäure von der oben angegebenen Concentration, die alle anderen bis jetzt bekannten Homologen des Benzols mit grofser Leichtigkeit oxydirt, durchaus nicht angegriffen; wir sagen absichtlich das *reine* Isoxylol, da wir die Möglichkeit nicht bestreiten wollen, dafs dieser Kohlenwasserstoff, wenn er mit anderen oxydirbaren Körpern gemengt ist, mit in die Reaction hineingerissen wird.

Die Xylylsäure verhält sich demnach beim Erhitzen mit Kalk genau so wie die Mesitylensäure; beide Säuren liefern die gleiche Modification von Dimethylbenzol. Es folgt daraus, dafs, wenn unsere oben ausgesprochene Ansicht über die Constitution des Pseudocumols richtig ist, bei der Bildung der Xylylsäure das an Ort 4 stehende Methylatom zu Carboxyl oxydirt wird, und dafs die Verschiedenheit in der Constitution der Mesitylensäure und der Xylylsäure einzig und allein darin besteht, dafs in der ersteren Säure die Carboxylgruppe an Ort 5, in der letzteren dagegen an Ort 4 steht.

Die Thatsache, dafs die Xylylsäure bei der Abspaltung von Kohlensäure Isoxylol liefert, steht übrigens auch mit anderen Beobachtungen im Einklang und liefs sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vermuthen. Kekulé hat bekanntlich durch directe Einführung der Carboxylgruppe in das Xylol des Steinkohlentheers, indem er auf Monobromxylol Natrium und Kohlensäure einwirken liefs, eine Säure erhalten, welche, wenn gleich nicht ganz rein dargestellt, doch nach den von Kekulé beschriebenen Eigenschaften als identisch mit unserer Xylylsäure angesehen werden mufs. Wenn nun, woran wir nicht zweifeln, das von Kekulé zu diesen Versuchen benutzte Xylol eben so wie alle Xylolsorten, welche wir unter Händen gehabt haben, vorwiegend aus Isoxylol bestand, so war die Xylylsäure durch Eintritt der Carboxylgruppe in das Isoxylol entstanden, und dann mufste sie bei der Entfernung dieser Gruppe nothwendig wieder Isoxylol liefern.

Paraxylylsäure. Chemisch reine Paraxylylsäure (Schmelzpunkt 163°) wurde genau in derselben Weise, wie die Xylylsäure, mit Aetzkalk gemischt der Destillation unterworfen. Die Zersetzung fand erst bei sehr hoher Temperatur statt, aber sie verlief trotzdem eben so glatt, wie bei der Xylylsäure; denn der erhaltene Kohlenwasserstoff ging, als er

nach dem Entwässern mit Chlorcalcium über etwas Natrium rectificirt wurde, vollständig zwischen 140 und 141° über. Bei der Destillation wurde dasselbe Thermometer wie bei der Destillation des Isoxylols benutzt. Es ist demnach unzweifelhaft, dafs der aus der Paraxylylsäure entstehende Kohlenwasserstoff um 3° höher siedet, als das Isoxylol.

Da die Paraxylylsäure und die Xylylsäure Oxydationsproducte desselben Kohlenwasserstoffs sind und ihre Verschiedenheit von einander nur darauf beruht, dafs in der Paraxylylsäure ein anderes Methylatom zu Carboxyl oxydirt ist, als in der Xylylsäure, so mufs bei der Bildung der Paraxylylsäure entweder das an Ort 1 oder das an Ort 3 stehende Methylatom oxydirt worden sein. Im ersteren Fall, wenn die Carboxylgruppe an Ort 1 steht, mufs nach der Zerstörung derselben ein Dimethylbenzol zurückbleiben, in welchem die Methylatome in der Stellung 3 : 4 (= 1 : 2) sich befinden, also mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind. Ein Kohlenwasserstoff von dieser Constitution war bis jetzt nicht bekannt. Wenn dagegen das an Ort 3 stehende Methylatom oxydirt worden ist, so mufs ein Dimethylbenzol entstehen, in welchem die Methylgruppen die Stellung 1 : 4 haben. Dieser Kohlenwasserstoff ist das bekannte Methyltoluol.

Die nähere Untersuchung des aus der Paraxylylsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffs zeigte, dafs er eben so sehr vom Methyltoluol wie vom Isoxylol verschieden ist, und demnach die dritte, bislang unbekannte Modification des Dimethylbenzols, das *Orthoxylol*, sein mufs. Die beiden mit gleicher Leichtigkeit oxydirbaren Methylatome im Pseudocumol sind demnach die an Ort 1 und an Ort 4 stehenden. Von diesen ist in der Xylylsäure das an Ort 4, in der Paraxylsäure das an Ort 1 befindliche, und in der Xylidinsäure sind beide oxydirt.

Orthoxylol. Die Verschiedenheit des neuen Kohlenwasserstoffs von den beiden bekannten Dimethylbenzolen tritt sofort hervor, wenn man ihn mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt. Das Isoxylol und das Methyltoluol werden dadurch mit der gröfsten Leichtigkeit, sogar schon nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und vollständig bei kurzem Erwärmen in ausgezeichnet schön krystallisirende Trinitroverbindungen verwandelt, von denen die des Isoxylols bei 176°, die des Dimethylbenzols bei 137° schmilzt. Der neue Kohlenwasserstoff geht nur äufserst schwierig in feste Nitroverbindungen über. Erwärmt man seine Lösung in dem nitrirenden Gemisch etwa eine Stunde und giefst sie dann in Wasser, so scheidet sich eine fast vollständig flüssige Masse ab. Um eine krystallisirende Verbindung zu erhalten, mufs man den Kohlenwasserstoff wenigstens 6 bis 8 Stunden mit einem grofsen Ueberschufs des Säuregemisches erwärmen; aber auch dann scheidet sich beim Eingiefsen in Wasser noch eine halbflüssige, erst allmälig erhärtende Masse ab. Wir haben diese mit Wasser und kohlensaurem Natrium gewaschen, und darauf in Alkohol, worin sie sehr leicht löslich war, aufgelöst. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung schieden sich Krystallgruppen aus, während in der Mutterlauge ein Oel gelöst blieb. Die abgeprefsten Krystalle bestanden nach abermaligem Krystallisiren aus Alkohol zum gröfsten Theil aus concentrisch gruppirten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei ungefähr 55° lag; aber zwischen diesen befanden sich einzelne gut ausgebildete glänzende Prismen, welche erst zwischen 110 und 112° schmolzen. Zur vollständigen Reinigung und Isolirung dieser Verbindungen war, da wir im Ganzen nur etwa 6 Grm. Kohlenwasserstoff besafsen, keine Aussicht vorhanden. Wir haben deshalb diese Versuche, nachdem sie uns den sichersten Beweis geliefert,

dafs wir weder Isoxylol noch Methyltoluol unter Händen hatten, abgebrochen.

Noch deutlicher zeigt sich die Verschiedenheit des Orthoxylols von den beiden anderen Dimethylbenzolen beim Erhitzen desselben mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure. Es wird dadurch eben so wie diese oxydirt, und zwar leichter als das Isoxylol; aber es bildet sich weder Isophtalsäure, noch Terephtalsäure, noch überhaupt irgend eine organische Säure. Nach zweitägigem Erhitzen war der Kohlenwasserstoff bis auf eine sehr kleine Menge oxydirt; aber es schied sich weder beim Erkalten noch bei längerem Stehen die geringste Spur einer Säure ab. Das stimmte mit unseren Erwartungen überein; wenn der neue Kohlenwasserstoff die von uns angenommene Constitution wirklich hatte, mufste er bei der Oxydation Phtalsäure liefern, und diese konnte, da wir nur ungefähr 1 Grm. Kohlenwasserstoff oxydirt hatten, immerhin in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Um sie daraus zu gewinnen schüttelten wir das Ganze wiederholt mit Aether. Die abgehobene ätherische Lösung hinterliefs jedoch bei der Destillation keinen Rückstand. Phtalsäure war demnach nicht vorhanden und unser Kohlenwasserstoff mufste vollständig verbrannt sein. Dieses auffallende Resultat führte uns zu der Vermuthung, dafs sich vielleicht anfänglich Phtalsäure gebildet habe, dafs diese Säure aber der oxydirenden Wirkung der Chromsäure nicht widerstehe. In der Literatur fanden wir keine Angabe über das Verhalten der Phtalsäure gegen Chromsäure, mit Ausnahme einer kurzen, unserer Vermuthung nicht günstigen Bemerkung von Graebe und Born *), dafs die Hydrophtalsäure beim Erwärmen mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure unter Kohlensäureentwickelung Benzoë-

*) Diese Annalen CXLII, 343.

säure und Phtalsäure liefere. Danach schien es, als ob die Phtalsäure einigermafsen beständig sein müsse. Das ist indefs nicht der Fall. Als wir reine Phtalsäure mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure (wie bei allen unseren Versuchen 20 Grm. $K^2Cr^2O^7$, 30 Grm. concentrirter H^2SO^4, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt) erwärmten, fand, bevor noch die Flüssigkeit ins Sieden gerieth, eine sehr lebhafte Kohlensäureentwickelung statt — wovon wir uns durch Einleiten des Gases in Barytwasser überzeugten — und nach kurzer Zeit war die Phtalsäure vollständig verbrannt. Aus der erkalteten Flüssigkeit konnte durch Schütteln mit Aether keine Spur von organischer Säure mehr gewonnen werden. Diese grofse Unbeständigkeit unterscheidet die Phtalsäure sehr scharf von der isomeren Terephtalsäure und Isophtalsäure, und sie macht nicht allein das im ersten Augenblick sehr auffällige Verhalten des Orthoxylols vollkommen verständlich, sondern es sogar so gut wie unzweifelhaft, dafs der neue Kohlenwasserstoff die der Phtalsäure entsprechende Modification des Dimethylbenzols ist.

Orthotoluylsäure. Gegen verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser) verhält sich das Orthoxylol, wie fast alle anderen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe; die eine der beiden Methylgruppen wird oxydirt und es entsteht eine mit der Toluylsäure isomerische Säure, welche wir mit dem Namen Orthotoluylsäure bezeichnen wollen. Bei Anwendung kleiner Mengen von Kohlenwasserstoff war die Oxydation nach 2tägigem Erhitzen als beendigt anzusehen. Die entstandene Säure, welche sich beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen Krystallen abschied, wurde auf die gewöhnliche Weise, durch Destillation mit den Wasserdämpfen, Behandeln mit Zinn und Salzsäure u. s. w. gereinigt und schliefslich aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Sie bildet, namentlich wenn sie sich aus verdünnter Lösung abscheidet, prachtvolle, zolllange, wasserhelle und stark glänzende Spiefse. In kaltem Wasser ist sie wenig, in siedendem ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt genau bei 102°. Mit den Wasserdämpfen ist sie sehr leicht flüchtig.

Orthotoluylsaures Calcium, $(C^8H^7O^2)^2Ca + 2H^2O$, durch Neutralisiren der Säure mit Kalkspathpulver erhalten, bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

0,2916 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 130° 0,0296 H^2O und gaben 0,1133 SO^4Ca = 0,3332 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^8H^7O^2)$	270	78,04	—
Ca	40	11,56	11,43
$2H^2O$	36	10,40	10,15
	346	100,00.	

Orthotoluylsaures Baryum, $(C^8H^7O^2)^2Ba + 2H^2O$ (?), wurde wie das Calciumsalz dargestellt und krystallisirte wie dieses in kleinen farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

0,204 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1158 SO^4Ba = 0,06893 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^8H^7O^2)$	270	66,34	—
Ba	137	33,66	33,79
	407	100,00.	

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 130° 7,28 pC. Wasser, welcher Gehalt für keine Formel pafst. Die Formel $(C^8H^7O^2)^2Ba + 2H^2O$ verlangt 8,12 pC.

In der Hoffnung, die Orthotoluylsäure in Phtalsäure zu verwandeln, haben wir sie mit Salpetersäure behandelt, gegen welches Oxydationsmittel die Phtalsäure, wie aus ihrer Darstellung aus Naphtalin folgt, grofse Beständigkeit zeigt. Bei einem ersten Versuch wurde die Säure direct mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht übergossen. In der Kälte war

keine Einwirkung bemerkbar; beim Erwärmen fand rasch Lösung statt und beim Verdunsten blieb eine Säure zurück, welche in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser wenig löslich war und daraus in farblosen Nadeln krystallisirte, die genau bei 145° schmolzen. Mit Kalkspathpulver neutralisirt lieferte sie ein in Wasser leicht lösliches, in feinen farblosen Nadeln krystallisirendes Calciumsalz. Die Säure war demnach keine Phtalsäure, sondern sehr wahrscheinlich Nitro-Orthotoluylsäure.

Um die nitrirende Wirkung der Salpetersäure möglichst zu verhindern, haben wir bei einem zweiten Versuch eine mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Säure angewandt, die Orthotoluylsäure damit so lange (12 Stunden) gekocht, bis sich nach dem Erkalten nichts mehr abschied, und darauf die Lösung verdunstet. Das Resultat war dasselbe wie beim ersten Versuch. Es war keine Spur von Phtalsäure, sondern nur die bei 145° schmelzende Nitrosäure entstanden.

Auch in der bei der Darstellung der Orthotoluylsäure erhaltenen Flüssigkeit war nach dem Abdestilliren der Säure mit den Wasserdämpfen keine Phtalsäure mehr nachweisbar.

Uebermangansaures Kalium ist zur weiteren Oxydation der Orthotoluylsäure eben so ungeeignet, wie die Chromsäure. Schon ein vorläufiger Versuch zeigte uns, dafs die Phtalsäure davon viel leichter und rascher oxydirt wird, als die Orthotoluylsäure.

Auf ein eingehenderes Studium der Derivate des Orthoxylols mufsten wir verzichten, weil die kleine Menge von Kohlenwasserstoff, welche wir gehabt hatten, zu den beschriebenen Versuchen vollständig verbraucht war, und die Darstellung gröfserer Quantitäten desselben auf dem von

uns eingeschlagenen Wege eine über alle Maſsen mühsame und zeitraubende Arbeit ist *).

Tübingen, September 1870.

Ueber die Synthese der Hydrozimmtsäure;

von *Rud. Fittig* und *J. Kiesow.*

Die Entstehung der Hydrozimmtsäure (Homotoluylsäure) aus der Zimmtsäure durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen, und die von Erlenmeyer **) gemachte Beobachtung, daſs diese Säure bei der Oxydation mit Chromsäure sich in Benzoësäure verwandelt, lassen es als fast unzweifelhaft erscheinen, daſs ihr die Constitutionsformel $C^6H^5 . CH^2 . CH^2 . CO.OH$ zukommt. Danach ist sie mit der Alphatoluylsäure $C^6H^5 . CH^2 . CO . OH$ in demselben Sinne homolog, wie die Propionsäure mit der Essigsäure, und sie steht genau in derselben Beziehung zum Aethylbenzol $C^6H^5 . CH^2 . CH^3$, wie die Alphatoluylsäure zum Toluol $C^6H^5 . CH^3$. Ist diese Auffassung die richtige, so muſs die Hydrozimmtsäure einerseits durch Abspaltung von CO^2 sich in Aethylbenzol verwandeln lassen und andererseits aus dem Aethylbenzol in derselben Weise gebildet werden können, wie die Alphatoluylsäure aus dem

---

*) Während ich mit der Abfassung dieser Abhandlung beschäftigt bin, erhalte ich die erschütternde Kunde, daſs mein vortrefflicher, zu so groſsen Hoffnungen berechtigender junger Freund und Mitarbeiter, Dr. Paul Bieber, beim Sturm seines Regimentes auf St. Privat am 18. August von einer feindlichen Kugel schwer verwundet und in Folge davon kurze Zeit nachher der Wissenschaft und den Seinigen durch den Tod entrissen worden ist.

Fittig.

**) Diese Annalen CXXXVII, 327.

Toluol. Der erstere Versuch ist bereits von Erlenmeyer ausgeführt worden, aber auffälligerweise hat er ein negatives Resultat gegeben. Beim Erhitzen mit Aetzkalk lieferte die Hydrozimmtsäure ein complicirt zusammengesetztes Gemenge, in welchem Aethylbenzol nicht oder höchstens spurenweise enthalten war. Wir haben den zweiten Versuch, die Darstellung der Hydrozimmtsäure aus dem Aethylbenzol, ausgeführt und uns dabei der bekannten, zur Darstellung der Propionsäure aus Aethylverbindungen und der Alphatoluylsäure aus Toluol benutzten Methoden bedient.

Phenyläthylchlorür, $C^6H^5 . C^2H^4Cl$. In siedendes reines Aethylbenzol, welches sich in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben befand, wurde so lange trockenes Chlorgas eingeleitet, bis die für den Eintritt von einem Chloratom berechnete Gewichtszunahme eingetreten war, und dann das gelb gefärbte Product ohne Weiteres fractionirt. Anfänglich ging etwas unangegriffenes Aethylbenzol, dann zwischen 190 und 205° eine gröfsere Menge von Flüssigkeit über, und es blieb im Destillationskölbchen eine nicht unbeträchtliche Quantität eines dicken, beim Erkalten fast ganz fest werdenden Liquidums, von dem unter 300° nur noch Spuren übergingen. Ein Versuch, aus dem zwischen 190 und 205° aufgefangenen Product durch fortgesetzte fractionirte Destillation einen constant siedenden Körper abzuscheiden, war vollständig erfolglos. Bei jeder folgenden Destillation entwich Salzsäure in Strömen und es verwandelte sich jedesmal ein sehr grofser Theil in jenes dicke, hochsiedende Product.

Da diese Umstände die Reindarstellung des Phenyläthylchlorürs unmöglich machten, haben wir uns darauf beschränkt, ein nach zweimaliger Destillation zwischen 200 und 204° aufgefangenes, noch etwas Salzsäure enthaltendes Product zu analysiren.

0,2015 Grm. gaben 0,2186 AgCl = 0,0528 Cl.

	berechnet		gefunden
C^8H^9	105	74,73	—
Cl	35,5	25,27	26,20
	140,5	100,00.	

Unser Product war demnach nahezu reines Phenyläthylchlorür, dessen Siedepunkt bei ungefähr 200° liegen wird, welches aber schon bei dieser Temperatur sich zu einem grofsen Theile nach der Gleichung

$$C^6H^5 . C^2H^4Cl = HCl + C^6H^5 . C^2H^3$$

in Salzsäure und Styrol zerlegt. Letzteres wird durch den Einflufs der Salzsäure sofort polymerisirt. Der dickflüssige Rückstand, welcher bei jeder Destillation bleibt, besteht unzweifelhaft im Wesentlichen aus Polystyrolen. Es ist uns gelungen, durch wiederholte Destillation eines so erhaltenen, erst über 300° siedenden Productes eine kleine Menge eines bei 145 bis 150° siedenden Kohlenwasserstoffs zu erhalten, der offenbar Styrol war.

Da möglicherweise die Salzsäure, welche in dem direct erhaltenen Producte der Chloreinwirkung noch gelöst ist, die Zersetzung desselben bei der Destillation begünstigen konnte, haben wir bei einem zweiten Versuche das Rohproduct zunächst mit Natronlauge und Wasser gewaschen, dann entwässert und destillirt; allein es traten genau dieselben Erscheinungen ein. Dasselbe war auch der Fall, als wir bei einem dritten Versuche, um die Bildung höher gechlorter Verbindungen möglichst zu vermeiden, weniger als die erforderliche Menge Chlor in das Aethylbenzol einleiteten und das Product destillirten.

Phenyläthylbromür. Als wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erschien eine Abhandlung von Berthelot *),

*) Compt. rend. LXVII, 329 und Bull. soc. chim. X, 343.

in welcher dieser Chemiker angiebt, dafs es ihm gelungen sei, durch Einwirkung von Bromdampf auf siedendes Aethylbenzol ein Phenyläthylbromür (éther styrolbromhydrique) darzustellen, welches zwischen 200 und 210° siede und sein Bromatom leicht gegen andere Elemente und einwerthige Gruppen austausche. Diese Angabe hatte für uns etwas Ueberraschendes, weil im Allgemeinen die Bromüre eine geringere Beständigkeit besitzen, als die Chlorüre, und wir deshalb glaubten, dafs die Reindarstellung des Bromürs noch erheblich gröfsere Schwierigkeiten, als die des Chlorürs machen müfste. Aufserdem schien uns der von Berthelot angegebene Siedepunkt viel zu niedrig für diese Verbindung zu sein; denn das nächst niedrigere Homologe, das Phenylmethylbromür (Benzylbromid), siedet bei nahezu 200°. Wir haben deshalb den Versuch von Berthelot wiederholt und dabei eingesehen, wie berechtigt unsere Zweifel an der Richtigkeit seiner Angaben waren. In siedendes Aethylbenzol wurde mit Hülfe eines Stromes trockener Kohlensäure die berechnete Menge Bromdampf langsam eingeleitet. Es fand vollständige Absorption statt; als aber nachher das Product destillirt wurde, trat vollständige Zersetzung ein : es entwichen Wolken von Bromwasserstoffgas und nahezu die ganze Menge von Flüssigkeit ging in jene dickflüssige Masse über, welche wir von der Darstellung des Chlorürs her so gut kannten. Obgleich wir den Versuch mehrmals mit ziemlich grofsen Quantitäten von Aethylbenzol wiederholten, war es uns doch nicht möglich, selbst nur eine kleine Quantität einer zwischen 200 und 210° oder bei irgend einer anderen Temperatur einigermafsen constant siedenden Flüssigkeit zu erhalten. Dieselbe Zersetzung dieses Bromürs hat vor Kurzem auch Thorpe *) beobachtet. Nach ihm läfst sie sich nur durch Destillation

*) Chem. News 1870, 52.

im Vacuum vermeiden. Es mufs im höchsten Grade auffallen, dafs Berthelot derselben mit keinem Worte erwähnt, um so mehr, da das Ziel seiner Arbeit gerade die Umwandlung des Aethylbenzols in Styrol war; und man ist deshalb wohl zu der Annahme berechtigt, dafs die Angaben Berthelot's mehr Resultate von Speculationen und Schlüssen nach Analogieen, als von exacten Versuchen sind.

Darstellung der Hydrozimmtsäure. Der bei der ersten Destillation zwischen 190 und 205° übergegangene Theil des Productes der Einwirkung von Chlor auf das Aethylbenzol wurde mit überschüssigem Cyankalium und Alkohol am aufwärts gerichteten Kühler zwei Tage auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten. Das so gebildete Phenyläthylcyanür haben wir nicht isolirt, sondern die alkoholische, vom Cyankalium und Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit direct mit Kalihydrat versetzt und so lange am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt, bis die anfänglich sehr starke Ammoniakentwickelung nahezu aufgehört hatte. Dann wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Flüssigkeit noch einige Zeit in einer offenen Schale gekocht, um Spuren eines ölförmigen Körpers zu verflüchtigen. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich darauf die gebildete Säure in bräunlichen, nach einiger Zeit erstarrenden Oeltropfen ab.

Sie wurde durch Schütteln mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und die Anfangs flüssige aber sehr bald krystallinisch gewordene Säure zur weiteren Reinigung in ihr Calciumsalz verwandelt und aus diesem mit Salzsäure wieder abgeschieden.

Die so erhaltene Säure war vollständig farblos und besafs alle Eigenschaften der Hydrozimmtsäure. Aus ihrer heifsen wässerigen Lösung schied sie sich beim Erkalten in Oeltropfen ab, die meistens lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur flüssig blieben, bei der gelindesten Berührung

aber erstarrten, und dann auch die darüber stehende, augenscheinlich übersättigte Lösung veranlafsten, einen Theil der darin gelösten Säure in langen, sehr dünnen Nadeln abzuscheiden. In kaltem Wasser war sie leichter, in siedendem dagegen schwerer löslich als die Benzoësäure. Aus Alkohol krystallisirte sie beim freiwilligen Verdunsten in prachtvollen glänzenden Prismen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 46,5°. Erlenmeyer giebt 47° als Schmelzpunkt der Hydrozimmtsäure an.

0,1897 Grm. gaben 0,4987 CO^2 = 0,13601 C, und 0,115 H^2O = 0,01278 H.

	berechnet		gefunden
C^9	108	72,00	71,70
H^{10}	10	6,66	6,73
O^2	32	21,34	—
	150	100,00.	

Auch das Calciumsalz zeigte alle Eigenschaften des von Erlenmeyer dargestellten hydrozimmtsauren Calciums. Es krystallisirte in sehr schönen glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln, welche meistens plattgedrückt erschienen.

0,697 Grm. des neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 125° 0,0527 H^2O und gaben 0,1069 CaO = 0,07636 Ca.

Daraus berechnet sich die Formel $(C^9H^9O^2)^2Ca + 1^1/_2\,H^2O$.

	berechnet		gefunden
$2\,(C^9H^9O^2)$	298	81,64	—
Ca	40	10,96	10,95
$1^1/_2\,H^2O$	27	7,40	7,56
	365	100,00.	

Erlenmeyer nimmt in dem Salze 2 Mol. Krystallwasser an; allein er fand auch etwa 1 pC. weniger Wasser, als diese Formel verlangt. Möglicherweise verliert das Salz über Schwefelsäure allmälig Krystallwasser.

Die vollständige Identität der aus Aethylbenzol entstehenden Säure mit der Hydrozimmtsäure kann nach diesen Versuchen keinem Zweifel mehr unterliegen. Dadurch ist

ein neuer Beweis für die Richtigkeit der von Erlenmeyer für diese Säure angenommenen Constitution geliefert.

Die Hydrozimmtsäure ist die einzige Säure, welche das Aethylbenzol bei den beschriebenen Reactionen liefert. Kraut's flüssige Hydratropasäure (Phenylpropionsäure) $C^6H^5 . CH\genfrac{}{}{0pt}{}{/CH^3}{\backslash CO . OH}$ entsteht dabei nicht, und man darf daraus den Rückschlufs machen, dafs bei der Einwirkung von Chlor auf das Aethylbenzol zunächst nur Wasserstoff an dem entfernteren, nicht direct mit dem Benzol in Verbindung stehenden Kohlenstoff substituirt wird und dem Phenyläthylchlorür die Formel $C^6H^5 . CH^2 . CH^2Cl$ zukommt.

Schliefslich wollen wir noch bemerken, dafs die Darstellung der Hydrozimmtsäure aus dem Aethylbenzol uns leichter und vortheilhafter als die aus Zimmtsäure zu sein scheint, da das Aethylbenzol zu einem mäfsigen Preise in beliebiger Quantität käuflich zu haben ist, und man, wenn es sich nur um die Darstellung der Säure handelt, sehr wahrscheinlich die mit grofsem Verluste verbundene Destillation des Phenyläthylchlorürs ganz unterlassen kann. Man erhält so die Säure direct rein, während bei der Darstellung aus Zimmtsäure die Säure leicht mit Benzoësäure verunreinigt wird, weil die käufliche Zimmtsäure in der Regel benzoësäurehaltig ist.

Ueber das Aethylphenol;

von *Denselben.*

Durch Destillation eines Gemenges von phloretinsaurem Baryum mit Kalk erhielt Hlasiwetz *) ein bei 220° siedendes und bei — 18° noch nicht erstarrendes Phenol von der

*) Diese Annalen CII, 166.

Formel $C^8H^{10}O$. Die nähere Constitution dieser Verbindung ist bis jetzt nicht bekannt. Sie mufs entweder ein Dimethylphenol oder ein Aethylphenol sein. Von den vielen Modificationen des Dimethylbenzols, welche die Theorie voraussehen läfst, kennen wir bis jetzt nur zwei genauer, das feste und das flüssige Xylenol von Wurtz, und von diesen beiden ist das Phlorol von Hlasiwetz verschieden. Nach Kekulé kann letzteres mit grofser Wahrscheinlichkeit als Aethylphenol angesehen werden *). Wir hielten indefs diese Ansicht keineswegs für sehr wahrscheinlich. Vor Allem spricht der hohe Siedepunkt des Phlorols dagegen; denn alle bis jetzt bekannten Abkömmlinge des Aethylbenzols sieden bei niedrigerer Temperatur als die gleich zusammengesetzten Dimethylbenzolverbindungen, der Siedepunkt des Phlorols aber liegt um 7 resp. 9° höher als die der beiden Xylenole von Wurtz.

Um mehr Anhaltspunkte zur Entscheidung dieser Frage zu haben, haben wir das Aethylphenol aus Aethylbenzol nach der Methode von Kekulé, Wurtz und Dusart dargestellt. Aethylbenzolsulfosaures Kalium, aus reinem Aethylbenzol bereitet, wurde mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat im kleinen, nur 1/3 mit der Mischung angefüllten Kölbchen 2 bis 3 Stunden im Luftbade auf 270 bis 280° erhitzt. Nach vielen Versuchen erwies sich dieses Verfahren als das beste. Das Schmelzen des Gemenges in einer Silberschale führt nur selten zu einem Resultat, weil die Bildung des Aethylphenols nur innerhalb ziemlich enger Temperaturgrenzen stattfindet. Unter 270° tritt die Zersetzung des Kaliumsalzes entweder gar nicht oder nur äufserst langsam ein, und beim Erhitzen über 300° scheint das Aethylphenol wieder zerstört zu werden, wenigstens ist, wenn die Temperatur diese Höhe erreicht, die Ausbeute eine sehr geringe.

*) Kekulé, Lehrbuch III, 84.

Um das Aethylphenol abzuscheiden, wurde die erkaltete Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, bis das Destillat aufhörte milchig überzugehen. Nach längerem Stehen wurde dann das schwach gelb gefärbte Oel von der darüberstehenden wässerigen Flüssigkeit getrennt, und von letzterer, welche noch viel Aethylphenol gelöst enthält, wieder ein Theil (etwa ein Viertel) abdestillirt. Mit diesem zweiten Destillat wurde wie mit dem ersten verfahren, und so successive die ganze Menge des Aethylphenols gewonnen. Dieses wurde darauf mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, allein es war nicht möglich auf diese Weise das Wasser vollständig zu entfernen; selbst nach 4 bis 5 wöchentlicher Berührung damit ging noch bei der Destillation anfänglich eine nicht unbeträchtliche Menge Wasser über. Das rohe möglichst entwässerte Product ging bei der fractionirten Destillation vollständig zwischen 200 und 211°, die gröfste Menge zwischen 208 und 211° über, und die zwischen diesen Graden aufgefangene Portion erstarrte beim Erkalten, wenn gleich nicht vollständig. Es schieden sich entweder grofse dicke prismatische Krystalle oder ein Haufwerk feiner Nadeln ab, die von der anhaftenden dicklichen farblosen Flüssigkeit nur mittelst Filtrirpapier im Exsiccator befreit werden konnten. Die zwischen 200 und 208° aufgefangenen Destillate schieden beim Stehen gar keine oder (besonders nach dem Hineinwerfen eines Krystalles) wenige Krystalle ab, aber sie lieferten bei erneuerter Destillation abermals eine über 208° siedende Portion, welche beim Erkalten erstarrte.

Die krystallisirte, von der Mutterlauge vollständig befreite Verbindung war reines Aethylphenol.

I. 0,211 Grm. gaben 0,6085 CO^2 = 0,16595 C, und 0,157 H^2O = 0,01744 H.

II. 0,2128 Grm. gaben 0,6112 CO^2 = 0,16669 C, und 0,1601 H^2O = 0,1779 H.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C^8	96	78,69	78,65	78,33
H^{10}	10	8,20	8,26	8,35
O	16	13,11	—	—
	122	100,00.		

Das Aethylphenol, $C^8H^{10}O = C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\HO\end{cases}$, bildet grofse farblose und durchsichtige prismatische Krystalle, die täuschend ähnlich dem gewöhnlichen Phenol riechen. Es schmilzt bei 47 bis 48° und siedet constant bei 211°. In Wasser ist es nicht unbeträchtlich löslich; in Alkohol und Aether löst es sich fast in jedem Verhältnifs. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine wenig characteristische schmutzig graublaue Färbung. Beim Zusammenbringen mit kaltem Wasser wird es fast momentan flüssig; kleine Krystalle, welche man auf Wasser wirft, verwandeln sich sofort in Oeltropfen. Wahrscheinlich verbindet sich das Aethylphenol mit Wasser zu einem flüssigen Hydrat. Darauf scheint auch die oben erwähnte Thatsache hinzudeuten, dafs es unmöglich ist, dasselbe mit Chlorcalcium zu entwässern.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Aethylphenol mit grofser Leichtigkeit. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlensaurem Baryum neutralisirte Lösung lieferte ein in grofsen, treppenförmig neben einander gelagerten Prismen krystallisirendes Baryumsalz von der Zusammensetzung $(C^8H^9SO^4)^2Ba$.

0,4233 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,183 $BaSO^4$ = 0,1076 Grm. = 25,42 pC. Ba.

Die obige Formel verlangt 25,41 pC. Ba.

Das Salz ist wasserfrei und zersetzt sich schon bei 130° unter Bräunung und Entwickelung von Phenolgeruch.

Wir haben nicht untersucht, ob in der Mutterlauge von diesem Salze noch kleine Mengen anderer isomerischer Salze enthalten waren.

In concentrirter Salpetersäure löst sich das Aethylphenol unter Zischen auf. Dabei bildet sich jedoch kein Nitrosubstitutionsproduct, sondern als Hauptproducte treten Kohlensäure und Oxalsäure auf.

Tetrabromäthylphenol, $C^8H^6Br^4O = C^6Br^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\HO\end{matrix}\right.$. Wenn man festes Aethylphenol mit überschüssigem Brom in der Kälte zusammenbringt, das Gemenge einen Tag stehen läfst, und dann das überschüssige Brom sich verflüchtigen läfst oder rasch durch einen starken Luftstrom wegbläst, so bleibt eine halbfeste Masse zurück, welche in wenig Alkohol gelöst beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten sehr schöne farblose Krystalle von Tetrabromphenol liefert, die durch Umkrystallisiren sehr leicht vollständig zu reinigen sind.

I. 0,2462 Grm. gaben 0,1987 CO^2 = 0,05419 C, und 0,0345 H^2O = 0,00383 H.

II. 0,2742 Grm. gaben 0,4684 AgBr = 0,19932 Br.

	berechnet		gefunden
C^8	96	21,91	22,01
H^6	6	1,37	1,55
Br^4	320	73,06	73,17
O	16	3,66	—
	438	100,00.	

Das Tetrabromäthylphenol krystallisirt aus Alkohol in sehr schön ausgebildeten durchsichtigen vierseitigen Prismen, die in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol leicht (bei gewöhnlicher Temperatur in ungefähr 5 Th.) löslich sind. Es schmilzt bei 105 bis 106°.

In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich leicht, in letzteren unter Entwickelung von Kohlensäure, und liefert gut characterisirte Salze. Das *Natriumsalz* ist in Wasser leicht löslich; das *Ammoniaksalz* krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem leichter löslich sind. Aus den Lösungen dieser Salze wird das Tetra-

bromäthylphenol durch Mineralsäuren unverändert wieder abgeschieden.

Das *Calciumsalz*, $(C^8H^5Br^4O)^2Ca$, durch Sättigen der Bromverbindung mit Kalkhydrat und Ausfällen des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure erhalten, krystallisirte in dünnen, büschelig vereinigten, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln.

0,3842 Grm. gaben 0,0528 SO^4Ca = 0,01553 Ca = 4,04 pC.
Die Formel $(C^8H^5Br^4O)^2Ca$ verlangt 4,37 pC. Ca.

In den alkoholischen Mutterlaugen des Tetrabromäthylphenols waren noch niedrigere Substitutionsproducte enthalten, von denen wir durch Sättigen mit Kalkhydrat und Auskrystallisirenlassen der schwer löslichen Calciumverbindung des Tetrabromäthylphenols noch eines in nahezu reinem Zustande isoliren konnten. Dieses schied sich aus den letzten Mutterlaugen der Calciumsalze auf Zusatz von Salzsäure ab, und wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es war aufserordentlich leicht löslich in Alkohol und deshalb schwierig in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Nur zuweilen bildeten sich an den Gefäfswänden lange dünne, seidenartig glänzende Nadeln; meistens hinterliefs die alkoholische Lösung beim Verdunsten nur eine undeutlich krystallinische Masse. Die Verbindung schmolz zwischen 53,5° und 55°. Mit den Wasserdämpfen ging sie leicht in Oeltropfen über, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrten.

0,298 Grm. gaben 0,4722 AgBr = 0,20093 Grm. = 67,42 pC. Br.
Die Formel des Tribromäthylphenols $C^8H^7Br^3O$ verlangt 66,85 pC. Br.

Alle diese Versuche wurden nur mit dem reinen festen Aethylphenol ausgeführt. Die niedriger siedenden Theile des Rohproductes, welche beim Erkalten nicht krystallisiren, enthalten jedenfalls noch viel der festen Verbindung, deren Krystallisation durch Wasser, vielleicht auch durch die Bei-

mengung eines isomerischen flüssigen Phenols verhindert wird. Seitdem es mit Sicherheit festgestellt ist, dafs das Toluol beim Behandeln mit Schwefelsäure zwei isomerische Sulfosäuren und beim Zersetzen dieser mit Kalihydrat zwei isomerische Kresole liefert, ist das gleiche Verhalten des Aethylbenzols sehr wahrscheinlich geworden. Auf jeden Fall aber ist es ganz unmöglich, wenn wirklich zwei isomerische Phenole entstanden sind, diese durch fractionirte Destillation und Auskrystallisirenlassen des festen Phenols von einander zu trennen. Man wird so nur das letztere in reinem Zustande erhalten; aber da die geringste Menge Wasser hinreicht, das feste Phenol flüssig zu erhalten und den Siedepunkt zu erniedrigen, so mufs nothwendigerweise das flüssige noch viel vom festen beigemengt enthalten. Das beweisen nicht allein die Versuche von Beilstein und Kuhlberg *), welche das flüssige Aethylphenol als eine besondere, bei 212° siedende Verbindung beschreiben, aber doch daraus mit Natrium und Kohlensäure dieselbe Säure wie aus dem festen erhielten, sondern auch unsere eigenen Versuche. Wir haben die am Niedrigsten siedenden Theile des rohen Phenols mit überschüssigem Brom behandelt. Die einzigen durch Krystallisation und andere Eigenschaften characterisirten Verbindungen, welche wir, freilich etwas mühsam, aus dem halbfesten Producte isoliren konnten, waren identisch mit den oben beschriebenen Substitutionsproducten des festen Aethylphenols.

Aus diesen Versuchen folgt mit Sicherheit, dafs das Phlorol von Hlasiwetz verschieden von dem aus Aethylbenzol entstehenden Aethylphenol ist, mag dieses nun eine einfache, durch fremde Beimengungen nur theilweise flüssig gehaltene Verbindung, oder ein Gemenge zweier isomerischer

*) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, V, 461.

Körper sein. Der hohe Siedepunkt des Phlorols macht es sehr wahrscheinlich, dafs dasselbe eine von den vielen theoretisch möglichen Modificationen des Dimethylphenols ist.

Tübingen, September 1870.

Ueber das feste Cresol;

von *A. Wurtz* *).

Ich habe vor einiger Zeit, gleichzeitig mit Kekulé und mit Dusart, ein Verfahren zur Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole kennen gelehrt. Dieses Verfahren besteht darin, die Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure zu behandeln und dann die in solcher Weise hervorgebrachten gepaarten Sulfosäuren mittelst eines Ueberschusses von Kali zu zersetzen. Barth **) hat bei einem vor Kurzem angestellten Versuche, nach diesem Verfahren das Toluen in Cresol umzuwandeln, nur eine geringe Ausbeute erhalten, und er hat die Bildung von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure durch die Einwirkung des Kali's auf das cresylschwefligsaure Salz beobachtet. Bei einer Wiederholung meiner ersten Versuche im Laufe des letzten Winters habe ich folgende Thatsachen gefunden.

300 Grm. Toluen wurden zu cresylschwefliger Säure umgewandelt. Das cresylschwefligsaure Kali wurde in einer silbernen Schale mit einem Gemische von Kali und Natron geschmolzen. Das Schmelzproduct gab bei der Zersetzung

*) Compt. rend. LXX, 1053.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 525 [diese Annalen CLII, 91].

durch Chlorwasserstoffsäure 200 Grm. rohes Cresol, welches oberhalb 190^0 siedete und zum gröfseren Theile zwischen 198 und 204^0 überging. Diese letztere Portion schied, als sie einer niedrigen Temperatur ausgesetzt wurde, eine feste Masse aus. Dieselbe wurde zwischen Fliefspapier stark ausgeprefst, und die in dieser Art erhaltene feste krystallinische Masse mit einer kleinen Menge Aether befeuchtet und nochmals ausgeprefst. So wurde ein krystallinisches, blendend weifses, stark nach Phenol riechendes Product erhalten; es ist das feste Cresol *). Dieser Körper schmilzt bei $34,5^0$ und zeigt in hohem Grade die Eigenschaft, noch unterhalb seines Schmelzpunktes flüssig zu bleiben; man braucht ihn dann nur mit einem Stückchen festen Cresols zu berühren, damit das Ganze sofort unter Freiwerden von Wärme zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarre. Dieses Cresol siedet, unter 758 MM. Druck, bei 201,5 bis 202^0.

Diese Versuche stehen mit den kürzlich von Engelhardt und Latschinow **) veröffentlichten in Einklang, welche zwei isomere Cresole, ein flüssiges und ein festes, erhielten, indem sie zwei isomere cresylschweflige Säuren mittelst Kali zersetzten. Ich kann Barth's Beobachtung bezüglich der Bildung einer kleinen Menge Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure bei dieser Reaction bestätigen.

---

*)

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	77,36	77,77
Wasserstoff	7,53	7,40.

**) Zeitschrift für Chemie 1869, 615.

Ueber die Darstellung des Dibromäthylens; von *Fontaine* *).

Läfst man nach der von Sawitsch zur Darstellung des Dibromäthylens $C_2H_2Br_2$ gegebenen Vorschrift die Bromverbindung des Bromäthylens tropfenweise in siedende alkoholische Kalilösung fallen, so erhält man aufser Dibromäthylen auch gebromtes Acetylen und Acetylen, welche letzteren Substanzen sich gasförmig entwickeln (Reboul). Offenbar entgeht bei diesem Versuche ein Theil des Bromäthylenbromids der einfachen Reaction :

$$C_2H_3Br . Br_2 + KOH = C_2H_2Br_2 + BrK + H_2O,$$

und unterliegt derselbe einer tiefer gehenden Zersetzung. Auch ist die Ausbeute an Dibromäthylen verhältnifsmäfsig gering und von einer Operation zur anderen wechselnd.

Man kann im Voraus vermuthen, dafs dieses Zusammenauftreten des Dibromäthylens, des Bromacetylens C_2HBr und des Acetylens das Resultat von drei verschiedenen und auf einander folgenden Reactionen ist. Die zuerst eintretende, durch die vorstehende Gleichung ausgedrückte gäbe das Dibromäthylen. Letzteres verlöre bei Einwirkung eines Ueberschusses von Kalihydrat HBr und gäbe Bromacetylen :

$$C_2H_2Br_2 + KOH = C_2HBr + BrK + H_2O;$$

und das Bromacetylen gäbe bei Einwirkung auf ein weiteres Molecul Kalihydrat in alkoholischer Lösung Acetylen :

$$C_2HBr + KHO + C_2H_6O = C_2H_2 + BrK + H_2O + C_2H_4O.$$

Ist diese Anschauung richtig, so mufs man unter Einhalten der angemessenen Umstände die eine oder die andere Reaction gesondert realisiren können. Und das bestätigen auch meine Versuche.

*) Compt. rend. LXX, 1361.

1) Man kann das Dibromäthylen, ohne dafs sich Gas entwickelt, in folgender Weise erhalten : Man setzt zu Bromäthylenbromid $C_2H_3Br . Br_2$, welches in einem Gefäfse mit Wasser kalt gehalten wird, alkoholische Kalilösung unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung. Es scheidet sich sofort Bromkalium ab; wenn die Flüssigkeit deutlich und dauernd alkalische Reaction angenommen hat, setzt man Wasser zu und scheidet das Dibromäthylen durch Decantation. Es kann im Wasserbade destillirt werden und geht fast ganz bei 75° über. Die Ausbeute ist nahezu die theoretisch zu erwartende.

2) Wird das Dibromäthylen in einem offenen Gefäfse mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, so entwickelt sich eine grofse Menge Bromacetylen.

3) Erhitzt man endlich das Dibromäthylen in geschlossenem Gefäfse mit einem Ueberschusse von alkoholischer Kalilösung, so erhält man nur Acetylen.

Man weifs aus Reboul's Versuchen, dafs das Bromacetylen sich bei Berührung mit der Luft von selbst entzündet. Ist es mit ziemlich viel von einem indifferenten Gas gemischt, so erhitzt es sich in Berührung mit der Luft stark, ohne sich jedoch zu entzünden, und bildet es weifse saure Dämpfe von Bromessigsäure.

Ich habe constatiren können, dafs die langsame Oxydation des Bromacetylens durch das Sonnenlicht begünstigt wird. Läfst man eine Lösung des Bromacetylens in Alkohol oder einer anderen Flüssigkeit in einem offenen Kolben im Dunkeln stehen, so bilden sich keine weifsen Dämpfe; aber sobald man Licht zukommen läfst, entwickeln sich diese Dämpfe unter Temperaturerhöhung und selbst mit nachfolgender lebhafter Verbrennung.

Während der langsamen Oxydation dieses Gases ist ein sehr deutlicher Ozongeruch wahrzunehmen, und das Gas bläut stark das Jodstärkmehlpapier.

Diese Versuche sind im chemischen Laboratorium der Sorbonne zu Paris ausgeführt worden.

Ueber die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das Jodoform;

von *A. Gautier* *).

Serullas erhielt 1824 **), indem er Fünffach-Chlorphosphor auf das kurz vorher von ihm entdeckte Jodoform einwirken liefs, eine Flüssigkeit, welche er als Protohydriodure de carbone bezeichnete, und von welcher er annahm, dafs sie aus dem Jodoform durch Austreten eines Theiles des Jodgehaltes desselben entstehe. Diese Flüssigkeit bildete sich nämlich unter reichlicher Ausscheidung von Jod, färbte sich an der Luft stark röthlichbraun, und gab bei dem Ueberleiten ihres Dampfes über glühendes Eisen Kohle, Wasserstoff und Eisenjodür.

Als Butlerow 1858 das Methylenjodid CH_2J_2 entdeckte, betrachtete er den von Serullas entdeckten Körper als mit dieser Verbindung identisch, aber er spricht von dieser Sache nicht so, als ob er diesen Versuch wiederholt habe.

Da die Auffassung von Butlerow wie die von Serullas mir etwas zweifelhaft vorkam, so habe ich diesen Versuch wiederholt, und ich bin zu einer ganz anderen Schlufs-

---

*) Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., XIII, 316.

**) Ann. chim. phys. [2] XXV, 319.

folgerung gekommen: dafs nämlich der bei dieser Reaction entstehende Körper nichts Anderes als Chloroform ist, welches also Serullas sechs Jahre früher unter Händen hatte, als es von Soubeiran und von Liebig aufgefunden wurde, welchen man die Entdeckung desselben zuschreibt.

Das Jodoform und der Fünffach-Chlorphosphor werden nach dem Zerreiben innig und rasch gemengt, und das Gemenge in einem kleinen, mit einer Ableitungsröhre versehenen Kolben im Sandbad erhitzt, bis die violetten Dämpfe zu erscheinen beginnen; dann wird das Feuer weggenommen und die Einwirkung geht weiter vor sich. — Das Destillationsproduct wird in einem gut kalt gehaltenen Kolben aufgefangen. War die Operation gut geleitet, so nimmt man keine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure wahr. In dem Kolben bleibt eine sehr reichliche Ausscheidung von Jod und etwas überschüssiger Fünffach-Chlorphosphor.

Die schwere Flüssigkeit, welche übergegangen ist, wird mit ganz kaltem Wasser gewaschen, so lange dieses eine saure Reaction annimmt, und zuletzt mit einer sehr verdünnten Lösung von Aetzkali behandelt. Die Körper, welche man in den Waschwassern gelöst findet, sind phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure, herrührend von der Zersetzung des Dreifach-Chlorphosphors, zu welchem sich der Fünffach-Chlorphosphor umwandelt.

Die nach diesen Waschungen noch bleibende Flüssigkeit ist äufserst veränderlich an der Luft. Sie färbt sich stark rosenroth und röthlichbraun. Sie wurde mit wasserfreiem kohlensaurem Kali zusammenstehen gelassen und dann rectificirt. — Sie besteht fast ganz aus einem bei 61° siedenden Körper, welcher besonders aufgesammelt wurde, und aus einer geringen Menge einer stark jodhaltigen Flüssigkeit, bei deren Sieden das Thermometer bis zu 127° steigt und die

sich an der Luft unter Ausscheidung von Jod sehr leicht verändert.

Der bei 61° siedende Körper wurde analysirt und ergab die folgenden Resultate :

	Gefunden	Berechnet f. $CHCl_3$
C	9,91	10,04
H	0,98	0,84
Cl	89,56	89,12.

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung des Chloroforms; er besitzt auch den Siedepunkt, den Geruch, den Geschmack dieser Verbindung; er giebt endlich bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung in der Hitze ein Gemenge von ameisensaurem Kalium und Chlorkalium. Er ist also Chloroform, und dieses entsteht bei der von Serullas untersuchten Reaction aus dem Jodoform gemäfs der Gleichung :

$$2\,CHJ_3 + 3\,PCl_5 = 2\,CHCl_3 + J_6 + 3\,PCl_3.$$

Es ist diefs einer der Fälle, in welchen der Fünffach-Chlorphosphor Chlor abgiebt, ohne dafs wechselseitiger Austausch stattfindet.

Was die sehr geringe Menge der bei höherer Temperatur siedenden und an der Luft rasch sich röthenden Flüssigkeit angeht, so scheint die letztere ihren Eigenschaften nach einer Jodverbindung von gechlortem Methyl zu entsprechen; sie war es, welche Serullas bezüglich des Productes der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Jodoform zu der im Eingange dieses Aufsatzes angegebenen Ansicht veranlafste.

Ausgegeben den 22. November 1870.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLVI. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole;

von *Victor Meyer*.

Erster Theil.

Nachdem die Isomerieverhältnisse der aromatischen Verbindungen durch Kekulé's Theorie in einfachster Weise ihre Erklärung gefunden hatten, mufste sich naturgemäfs der Untersuchung die Aufgabe bieten, die gegenseitige Stellung der Seitenketten in den verschiedenen isomeren Verbindungen zu bestimmen. Diese Frage für die einzelnen Fälle auf experimentellem Wege zu beantworten schien um so dringender geboten, als es sich zeigte, dafs die Stellung, die eine neu in das Benzol eintretende Gruppe einer bereits darin enthaltenen gegenüber einnehmen werde, nicht durch theoretische Betrachtungen a priori bestimmt werden könne. Die zahlreichen Fälle, in welchen gleichzeitig mehrere isomere Substitutionsproducte gebildet werden, zeigen diefs wohl schon deutlich genug; allein wie wenig man bis jetzt im Stande ist, aus dem Einflusse, den die einzuführenden Gruppen aufeinander ausüben, mit Bestimmtheit die relative Stellung derselben abzuleiten, zeigt sich wohl nirgends auffälliger als an

der von Garrik *) beobachteten Thatsache, dafs bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Brombenzol einerseits und von Brom auf Benzolsulfosäure andererseits zwei verschiedene isomere Brombenzolsulfosäuren entstehen.

Dennoch kann man keinen Augenblick ernstlich bezweifeln, dafs hier gewisse Regelmäfsigkeiten vorwalten; nur müssen wir uns gestehen, dafs wir das Gesetz, welches dieselben beherrscht, noch nicht erkannt haben. Es kann unmöglich ein Zufall sein, dafs bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Schwefelsäureanhydrid oder Salpetersäure auf Benzoësäure Substitutionsproducte der letzteren entstehen, welche alle derselben Oxybenzoësäure entsprechen und also sämmtlich dieselbe (Ortho) Stellung der Seitenketten haben; und dafs ferner bei Einwirkung derselben Reagentien auf das Toluol Substitutionsproducte erzeugt werden, welche einer anderen, der sogenannten Para-Reihe angehören. Aber hier schon zeigt sich die Regelmäfsigkeit weniger streng, da in diesem Falle die gleichzeitige Bildung isomerer Körper mehrfach beobachtet wurde.

Was nun das experimentelle Material anbelangt, welches zur Bestimmung der näheren Constitution wenigstens für eine Anzahl aromatischer Verbindungen vorliegt, so hat Graebe **) die wichtigsten hierher gehörigen Thatsachen zusammengestellt. Es gehört hierher zunächst das Mesitylen, welchem man, wie Baeyer zuerst gezeigt hat, um seine Bildung aus Aceton zu erklären, die Stellung 1, 3, 5 zuschreiben mufs, und welches, eben dieser seiner symmetrischen Structur halber, gestattet, die Constitution der von ihm durch Herausnahme einer Seitenkette abgeleiteten Verbindungen (Isoxylol, Isophtalsäure) mit Bestimmtheit als

*) Zeitschrift f. Chemie 1869, 549.

**) Diese Annalen CXLIX, 26.

entsprechend der Stellung 1,3 zu characterisiren. Von gröfster Wichtigkeit in dieser Beziehung ist ferner die Constitution der Phtalsäure, für welche Graebe in seiner Untersuchung über Naphtalin *) die benachbarte Stellung der Seitenketten mit mathematischer Schärfe nachgewiesen hat. Vereinigt man die aus diesen beiden Resultaten sich ergebenden Schlüsse, so erhält man, da Phtalsäure 1,2 und Isophtalsäure 1,3 ist, für die Terephtalsäure die Stellung 1,4, wodurch nicht nur für diese, sondern gleichzeitig für alle sogenannten Para-Derivate der Benzoësäure und des Toluols die gleiche Stellung, 1,4, bewiesen ist. Denn da das Para-Bromtoluol, welches bei der Oxydation Parabrombenzoësäure giebt, nach den Methoden von Kekulé und von Fittig in Terephtalsäure übergeführt werden kann, so ist, wie diefs schon Graebe besprochen hat, für die Para-Derivate der Benzoësäure und des Toluols die Stellung 1,4 bewiesen, welche sich auch, wie Ladenburg **) zuerst gezeigt hat, aus den von Hübner und Petermann ***) aufgefundenen Thatsachen mit unzweifelhafter Gewifsheit ergiebt.

Dieselbe Thatsache beweisen auch die Untersuchungen von A. W. Hofmann und von Körner, von welchen der Erstere das Toluidin in Toluylsäure und somit in Terephtalsäure, der Andere dasselbe Toluidin in Paraoxybenzoësäure; resp. Anissäure übergeführt hat. Die Identität der Stellungen in der Paraoxybenzoësäure und Terephtalsäure wird auch hierdurch bewiesen.

Aber auch für die Para-Benzolderivate, welche nur 6 Kohlenstoffatome enthalten, die Para-Substitutionsproducte des Phenols u. s. w., können wir heut, wie sich leicht zeigen

---

*) Diese Annalen CXLIX, 26.

**) Berichte der d. chem. Gesellsch. II, 141.

***) Diese Annalen CXLIX, 129.

läfst, die Stellung 1,4 mit voller Bestimmtheit aussprechen. Es liefern nämlich nach den Versuchen von Irelan *) und von Garrik **) sowohl die Brom-Benzolsulfosäure, $C_6H_4\begin{cases}Br\\SO_3H\end{cases}$, als auch die Benzol-Disulfosäure, beim Destilliren mit Cyankalium und Zersetzen des Productes mit Kali Terephtalsäure, während sie beim Schmelzen mit Kali Resorcin liefern. Es ergiebt sich hieraus, dafs das Resorcin und demnach überhaupt die Para-Substitutionsproducte des Phenols, gleich denen der Benzoësäure, die gleiche Stellung wie die Terephtalsäure, also 1,4 besitzen müssen.

Einen weiteren Anhaltspunkt zur Bestimmung der Stellungen bietet die Constitution des Chinons, für welches die Arbeiten Graebe's die benachbarte Stellung höchst wahrscheinlich gemacht haben.

Aus allen diesen Thatsachen ergiebt sich, dafs für die Substitutionsproducte des Phenols die Stellungen aufgeklärt sind, da nämlich für das Brenzcatechin nach dem Obigen nur die Formel 1,3 übrig bleibt. Was dagegen die Substitutionsproducte der Benzoësäure anbelangt, so liegt zur Beurtheilung ihrer Constitution nur für die Para-Reihe das nöthige Material vor. Da diese 1,4 ist, so müssen die Ortho- und Meta-Reihe 1,2 und 1,3 sein; allein welche dieser beiden Stellungen der einen oder der andern Reihe zukommt, liefs sich bisher in keiner Weise entscheiden. Wenn man dennoch in den letzten Jahren allgemein die Ortho-Reihe als 1,2 bezeichnete und der Meta-(Salicyl-)Reihe die Stellung 1,3 zuschrieb, so geschah diefs wohl mehr in Folge einer, freilich nicht berechtigten Uebertragung der Stellungen aus der Phenol-Reihe in die Benzoë-Reihe, wonach man als selbst-

*) Zeitschrift f. Chemie 1869, 164.

**) Daselbst, 549.

verständlich betrachtete, dafs die sogenannten Ortho- und Meta-Derivate des Phenols auch dieselbe Stellung haben müfsten, wie die gleichfalls als Ortho- und Meta- bezeichneten Derivate der Benzoësäure. Betrachtet man indessen die Eigenschaften der in Rede stehenden Verbindungen etwas näher, so zeigt es sich, dafs die Meta-Derivate der Benzoësäure viel mehr zur Annahme benachbarter Seitenketten berechtigen, als die Ortho-Verbindungen. Die Existenz anhydridartiger Verbindungen, bei welchen 2 Kohlenstoffatome des Benzolkernes durch eine zusammenhängende Atomgruppe mit einander verbunden sind, deutet gewifs immer unwillkürlich auf eine möglichst nahe, also benachbarte Stellung dieser Kohlenstoffatome; in der That ist es gerade diese Atomgruppirung, welche dazu geführt hat, dem Chinon die Stellung 1,2 zuzuschreiben, und welche Graebe und Born schon lange vor Graebe's beweisender Arbeit über das Naphtalin veranlafst hat, in der Phtalsäure wegen ihrer leichten Anhydridbildung die Stellung 1,2 anzunehmen. Auch ist es bisher trotz mannigfacher Versuche nicht gelungen, von der Iso- oder Terephtalsäure Anhydride zu erhalten, und ich habe die Ueberzeugung, dafs, wenn die Darstellung dieser Körper einmal gelingen sollte, die Formeln derselben verdoppelt werden müfsten :

$$C_6H_4\begin{cases}CO - O - CO\\CO - O - CO\end{cases}C_6H_4,$$

während die Leichtigkeit, mit der die Phtalsäure sowohl bei gelindem Erhitzen als auch beim Erwärmen mit Schwefelsäure in ihr Anhydrid übergeht, es wohl mehr als wahrscheinlich macht, dafs dieses die einfache Formel $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O$ besitzt.

Solche anhydridartige Verbindungen finden wir nun aber gerade bei den Meta-Substitutionsproducten der Benzoësäure. Wie die Phtalsäure besitzt auch die Meta-Oxybenzoë-

säure (Salicylsäure) ein inneres Anhydrid : $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right>$, während entsprechende Verbindungen bei ihren Isomeren, der Oxy- und Para-Oxybenzoësäure, nicht bekannt sind. Das Cumarin besitzt ebenfalls eine entschieden anhydridartige Structur; es ist das innere Anhydrid der Oxyzimmtsäure (Cumarsäure), $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_3H_2O\\O\end{matrix}\right>$, und auch dieses gehört bekanntlich der Salicylreihe an.

Diese Thatsachen liefsen mir die bisher herrschende Ansicht, nach welcher in den *Ortho*-Derivaten der Benzoësäure die Seitenketten in benachbarter Stellung angenommen wurden, zweifelhaft erscheinen, und ich hielt es daher für dringend geboten, durch directe Versuche die Constitution der beiden Reihen, der Ortho- und der Meta-Benzoëderivatezu bestimmen. Der einfachste Weg zur Entscheidung war offenbar die Ueberführung irgend eines Gliedes aus einer der beiden Reihen in die entsprechende Bicarbonsäure (Phtalsäure oder Isophtalsäure), da bei diesen ein Zweifel über die Stellung der Carboxylgruppen, wenigstens bei Annahme von Kekulé's Theorie der aromatischen Verbindungen, welche dieser Untersuchung zu Grunde gelegt ist, nicht wohl bestehen kann.

Bei den zahlreichen Methoden, die wir besitzen, um aromatische Kohlenwasserstoffe in die zugehörige, um 1 C reichere Monocarbonsäure überzuführen, schien es nicht schwierig, auch die Benzoësäure nach irgend einer der für die Kohlenwasserstoffe angewandten Methoden in eine Benzol-Dicarbonsäure überzuführen. Allein zahlreiche Versuche, die ich mit verschiedenen Substitutionsproducten der Benzoësäure : der Chlor-, Sulfo-, Amido-Benzoësäure, angestellt habe, zeigten, dafs viele Methoden, welche mit Leichtigkeit zur Einführung des Ameisensäurerestes in die aromatischen Kohlenwasserstoffe führen, zur Ueberführung der Benzoësäure

in eine Benzol-Dicarbonsäure unzureichend sind. Eben so wenig, wie es mir gelang, das Chlor in der Chlorsalylsäure durch Carboxyl zu ersetzen *), vermochte ich durch Schmelzen von sulfobenzoësaurem Kali mit Cyankalium und Zersetzen des Productes mit Kalilauge die der Sulfobenzoësäure entsprechende Bicarbonsäure zu erhalten. Dieser Versuch, welchen ich oft und unter den verschiedensten Bedingungen wiederholt habe (wobei ich schliefslich auch geringe Mengen einer Säure erhielt, zu deren Untersuchung indessen die erhaltene Quantität bei Weitem nicht ausreichte), zeigte mir, dafs die schöne Methode von Merz, welche zur Ueberführung der Kohlenwasserstoffe in Säuren so vortreffliche Dienste leistet, wohl nur da anwendbar ist, wo sich bei der Reaction ein flüchtiges Cyanür bildet, welches sogleich abdestillirt und sich also einer etwaigen Zersetzung durch weitere Einwirkung

---

*) Ich will bei dieser Gelegenheit erwähnen, dafs ich versucht habe, durch Behandlung von benzoësaurem Silber mit Phosgen eine Benzol-Dicarbonsäure zu erhalten. In der Hoffnung, dafs das Phosgen sich hierbei verhalten werde wie Brom, welches bekanntlich unter diesen Umständen Bromsilber und Brombenzoësäure liefert, habe ich gleiche Molecule benzoësauren Silbers und flüssigen Phosgens im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt, um die folgende Gleichung zu realisiren :

$$C_6H_5COOAg + (COCl)Cl = AgCl + C_6H_4\begin{cases}COCl\\COOH\end{cases}.$$

Die Reaction verläuft indessen in einem ganz andern Sinne; wie auch in andern Fällen beobachtet, scheint das Phosgen hier genau wie PCl_5 zu wirken; beim Oeffnen des Rohres entwich Kohlensäure und das Rohr enthielt neben Chlorsilber eine ölige Flüssigkeit vom Geruche des Chlorbenzoyls, die sich mit Wasser langsam, rasch mit Sodalösung unter Bildung von benzoësaurem Salz zersetzte, also jedenfalls aus Chlorbenzoyl bestand. Die Reaction verlief demnach wohl nach folgender Gleichung :

$$C_6H_5COOAg + COCl_2 = AgCl + CO_2 + C_6H_5COCl.$$

Nebenbei entstehen einige Tropfen eines chlorhaltigen Oels, das von verdünnter Sodalösung nicht verändert wurde, vermuthlich $C_6H_5CCl_3$, welches nach folgender Gleichung entstanden wäre :

$$C_6H_5COOAg + 2\,COCl_2 = AgCl + 2\,CO_2 + C_6H_5CCl_3.$$

der Hitze entzieht. In dem erwähnten Falle aber, in welchem eine der folgenden Gleichung entsprechende Reaction erwartet wurde :

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3K\\COOK\end{cases} + KCN = K_2SO_3 + C_6H_4\begin{cases}CN\\COOK\end{cases},$$

scheint das, vielleicht vorübergehend gebildete cyanbenzoësaure Kali durch die zu der Reaction erforderliche Temperatur sogleich zerstört zu werden. — Es handelte sich also darum, eine neue Methode zu finden, welche erlaubt, die Carboxylgruppe in das Molecul irgend welcher aromatischen Verbindung einzuführen, gleichviel ob dieselbe schon eine Carboxylgruppe enthält oder nicht. Ich habe eine solche Methode in der Einwirkung des *ameisensauren Natrons* auf die *Kalisalze der aromatischen Sulfosäuren* gefunden.

Das ameisensaure Natron zersetzt sich, wie Erlenmeyer und Gütschow *) gezeigt haben, beim Erhitzen für sich ganz glatt zu freiem Wasserstoff und oxalsaurem Natron, gemäfs der Gleichung :

$$2(HCOONa) = H_2 + \begin{matrix}COONa\\COONa\end{matrix}.$$

Man kann daher annehmen, dafs im Momente der Zersetzung die Gruppen H und COONa im freien Zustande existiren, welche sich dann natürlich sogleich zu H_2 und $(COONa)_2$ vereinigen. Diese Reaction bietet somit Gelegenheit, gleichzeitig Wasserstoff und Carboxyl so zu sagen im Statu nascendi anzuwenden, und ich habe daher gesucht, dieselbe zur Einführung der COOH-Gruppen in aromatische Substanzen zu verwerthen. In der That gelang es mir, durch Zusammenschmelzen von ameisensaurem Natron mit den Kalisalzen der aromatischen Sulfosäuren, die Gruppe SO_3K der letzteren in Verbindung mit dem frei werdenden Wasserstoff zu eliminiren und durch

---

*) Erlenmeyer, Org. Chem., II. Lieferung, 239.

Carboxyl zu ersetzen. Die hierbei vor sich gehende Reaction entspricht der Gleichung:

$$RSO_3K + \overset{H}{C}OONa = HKSO_3 + RCOONa.$$

Das Reactionsproduct enthält, wie es diese Gleichung verlangt, neben dem Natriumsalz der neu gebildeten Carbonsäure schwefligsaures Salz; allein dasselbe wird theilweise, durch die reducirende Wirkung des überschüssigen ameisensauren Natrons, in Schwefelmetall umgewandelt.

Ich werde zunächst die Darstellung einiger aromatischer Monocarbonsäuren nach diesem Verfahren und sodann die Ueberführung der Sulfobenzoësäure in die entsprechende Dicarbonsäure beschreiben.

I. Neues Verfahren zur Synthese aromatischer Säuren: Benzoësäure, Naphtoësäure, Isophtalsäure.

1. Benzoësäure.

Gleiche Gewichtsmengen trockenen ameisensauren Natrons und benzolsulfosauren Kali's *) wurden innig gemischt und in einer Porcellanschale über freiem Feuer unter beständigem Umrühren anhaltend geschmolzen. Während der Reaction tritt der unangenehme Geruch nach flüchtigen Schwefelverbindungen auf. Die dunkelbraun bis schwarz gefärbte Schmelze wird in Wasser gelöst, angesäuert, und dann entweder mit Wasser destillirt oder besser mit Aether geschüttelt, welcher nach dem Abdestilliren die rohe Benzoësäure in Form brauner Krusten hinterläfst. Zur Reinigung wurde die Säure in Ammoniak gelöst und durch Kochen mit Thierkohle von schwefelhaltigen Beimengungen befreit.

---

*) Bei Anwendung des Natronsalzes, welches schwerer ins Schmelzen kommt, gelang die Reaction nicht.

Durch abermaliges Fällen mit Salzsäure, Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und Sublimation wird dieselbe mit Leichtigkeit völlig rein erhalten. Die so erhaltene Säure besafs alle Eigenschaften der Benzoësäure. Der Habitus der Krystalle, die Art des Sublimirens, die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen (begleitet von dem characteristischen Geruch), der beifsende Geschmack u. s. w. stimmten völlig mit dem der gewöhnlichen Benzoësäure überein. Der Schmelzpunkt wurde bei 119° beobachtet.

0,1750 Grm. gaben 0,4402 CO_2 und 0,0796 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	68,85	68,57
H_6	6	4,92	5,02
O_2	32	26,23	—
	122	100,00	

Die Reaction verlief demnach im Sinne der folgenden Gleichung :

$$C_6H_5SO_3K + \overset{H}{COONa} = HKSO_3 + C_6H_5COONa.$$

2. *Naphtoësäure.*

Zur Verallgemeinerung der so eben beschriebenen Reaction habe ich auch die Naphtalinsulfosäure (α-Modification) mit ameisensaurem Natron behandelt, und bin auf diese Weise, wie zu erwarten, zu α-Naphtalincarbonsäure gelangt.

Die Darstellung aus dem Kalisalz der α-Naphtalinsulfosäure und ameisensaurem Natron geschieht wie bei der vorigen Synthese. Das Schmelzen mufs ziemlich lange fortgesetzt werden, bis die Masse ganz dunkel geworden ist und Naphtalindämpfe zu entweichen beginnen; doch ist die Ausbeute geringer, als bei der entsprechenden Reaction in der Benzolreihe.

Die der angesäuerten Schmelze durch Aether entzogene Säure ist noch mit theerartigen Nebenproducten verunreinigt,

von welchen sie leicht durch Lösen in Ammoniak und Kochen mit Thierkohle befreit wird. Durch Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wurden feine weifse Nadeln erhalten, die bei 153° schmolzen und sowohl die Eigenschaften als die Zusammensetzung der α-Naphtalincarbonsäure besafsen. Der etwas zu niedrig gefundene Schmelzpunkt scheint auf der Beimengung einer geringen Menge einer kohlenstoffärmeren Substanz zu beruhen, welche übrigens durch fortgesetztes Umkrystallisiren entfernt zu werden scheint.

0,1612 Grm. gaben 0,4498 CO_2 und 0,0697 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	76,74	76,11
H_8	8	4,65	4,77
O_2	32	18,61	—
	172	100,00.	

Die Reaction verläuft demnach hier in demselben Sinne wie bei der Benzolsulfosäure.

3. *Isophtalsäure.*

Um die Frage nach der Stellung der Ortho-Benzoësäurederivate zu entscheiden, wurde die Sulfobenzoësäure mit ameisensaurem Natron behandelt, da diese Verbindung nach den Versuchen von v. Barth beim Schmelzen mit Kali nur Oxybenzoësäure liefert und demnach eine reine Ortho-Verbindung ist. Dieselbe mufste, wenn die bisher geltende Ansicht von der 1, 2 Stellung der Orthoreihe richtig wäre, bei diesem Versuche Phtalsäure liefern, während im andern Falle, wenn die 1, 2 Stellung der Meta-Reihe zukäme, Isophtalsäure gebildet werden mufste.

Schmilzt man gleiche Theile sulfobenzoësauren Kali's und ameisensauren Natrons, wie oben beschrieben, zusammen, so färbt sich die Schmelze alsbald schön rosenroth, während die Bildung flüchtiger Schwefelverbindungen sich durch einen

äufserst unangenehmen Geruch verräth. Zur Vollendung der Reaction mufs das Schmelzen lange fortgesetzt werden, bis die geschmolzene Masse dunkel schwarzbraun erscheint. Die in Wasser gelöste Schmelze scheidet auf Zusatz von Salzsäure weifse Flocken einer Säure ab, die mit Aether aufgenommen wurde und welche bald als Isophtalsäure erkannt wurde. Dieselbe ist mit geringen Mengen von regenerirter Benzoësäure verunreinigt, welche leicht durch mehrstündiges Kochen mit Wasser in einer offenen Schale entfernt wurde. Die Säure wurde darauf von übelriechenden schwefelhaltigen Beimengungen durch Lösen in Ammoniak und Kochen mit Thierkohle befreit, sodann durch Ueberführung in das sehr leicht lösliche Barytsalz, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt.

Die so erhaltene Säure löste sich leicht in Alkohol und in Aether, fast nicht in kaltem, schwierig in heifsem Wasser, aus welchem sie umkrystallisirt wurde und aus dem sie sich beim Erkalten in weifsen Flocken abschied. Sie schmolz oberhalb 300°, verflüchtigte sich aber schon bei niedrigerer Temperatur langsam ohne Zersetzung (auch das Sublimat schmolz oberhalb 300°). Aus Alkohol wurden feine Nadeln erhalten, die genau die Form der Isophtalsäure zeigten.

Das Baryumsalz krystallisirte erst aus der auf ein sehr kleines Volumen abgedampften Lösung in den zarten Nadeln, die Fittig *) am isophtalsauren Baryt beobachtete, und enthielt, wie das Fittig'sche, drei Molecule Krystallwasser.

0,1725 Grm. der freien Säure gaben 0,3670 CO_2 und 0,0586 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	57,83	58,02
H_6	6	3,61	3,76
O_4	64	38,56	—
	166	100,00.	

*) Diese Annalen CXLVIII, 13.

0,2682 Grm. des Baryumsalzes verloren beim Erhitzen auf 160° C. 0,0382 Grm., entsprechend 14,24 pC. H_2O.

Die Formel $C_8H_4O_4Ba'' + 3H_2O$ verlangt 15,1 pC. H_2O.

Alle angeführten Eigenschaften characterisiren die Säure unzweifelhaft als Isophtalsäure. Die einzige, von Fittig bei der Isophtalsäure beobachtete Eigenschaft, die ich bei der von mir erhaltenen Säure nicht fand, ist die Fähigkeit, aus Wasser in langen Nadeln zu krystallisiren. Diese Eigenschaft scheint indessen nur der ganz absolut reinen, aus Isoxylol dargestellten Säure zuzukommen; denn auch die von Baeyer aus Hydropyromellithsäure und Hydroisopyromellithsäure *) erhaltene Isophtalsäure, welche bei der Verbrennung absolut scharfe Zahlen gab und welche Herr Baeyer die Güte hatte, mir zum Vergleich zur Disposition zu stellen, scheidet sich aus heifsem Wasser in Flocken ab, die erst unter dem Mikroscop nadelförmig erscheinen.

Die Ausbeute beträgt bei gut gelungener Operation 18 pC. der angewandten Benzoësäure an *reiner Isophtalsäure*; doch empfiehlt es sich, nicht zu grofse Mengen zu einer Operation zu verwenden.

Ist demnach die Ausbeute auch nicht sehr beträchtlich, so kann diese Bildungsweise dennoch, wenn man sich durch öftere Wiederholung der Operation eine gewisse Uebung erworben hat, als zweckmäfsige Darstellungsweise der Isophtalsäure dienen. Herr E. Ador, welcher zum Zwecke einer Untersuchung über die Isophtalsäure gröfserer Mengen dieser Säure bedurfte, hat im hiesigen Laboratorium nach dieser Methode in kurzer Zeit 43 Grm. reine Isophtalsäure gewonnen; eine Quantität, welche durch Oxydation des bekanntlich sehr schwer angreifbaren Isoxylols gewifs nur schwierig zu beschaffen wäre.

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 30 und 40.

Phtalsäure und Terephtalsäure, welche an ihren schwerer löslichen Baryumsalzen erkannt worden wären, werden bei der Reaction nicht gebildet.

Die beschriebene Synthese beweist, dafs die Sulfobenzoësäure und folglich alle sogenannten Ortho-Derivate der Benzoësäure (Ortho-Chlor-, Brom-, Nitro-, Amido-, Diazo-, Oxy- u. s. w. Benzoësäure), welche ja sämmtlich derselben Oxybenzoësäure entsprechen, die Stellung der Isophtalsäure, 1,3, besitzen, und dafs demnach die bisher herrschende Ansicht, wonach diese Stellung für die Salicyl-Reihe in Anspruch genommen wurde, verworfen werden mufs. Vielmehr ergiebt sich für diese, wie auch schon die Existenz der oben erwähnten anhydridartigen Verbindungen andeutet, nur noch die benachbarte Stellung der Seitenketten, da ja die 1,4 Stellung der Para-Reihe, wie Anfangs erwähnt, durch die mannigfaltigsten Thatsachen aufser Zweifel ist. Man hat also für die Derivate der Benzoësäure die folgenden Stellungen :

Salicyl-Reihe (*Meta*)	*Oxybenzoë-Reihe* (*Ortho*)	*Para-Reihe*
1,2	1,3	1,4

Diese Benennung steht nun aber in directem Widerspruch mit den sonstigen, für die Benzolderivate mit nur 6 Atomen Kohlenstoff gebräuchlichen Bezeichnungen. In der Phenolreihe bezeichnet man gerade die Verbindungen, welche in Hydrochinon übergeführt werden können, also die Stellung 1,2 haben, als „Ortho“- und die 1,3 Verbindungen als „Meta“-Reihe. Die Salicylsäure, welche bisher als Typus der Meta- (oder 1,3) Verbindungen betrachtet wurde, gehört nunmehr in die 1,2 Reihe, und sie mufs, wenn man die für die übrigen Benzolderivate gebräuchlichen Bezeichnungen adoptirt, als „Ortho“-Oxybenzoësäure bezeichnet werden, während die gewöhnliche Oxybenzoësäure, also die eigentliche Orthosäure, demnach als eine Meta-Verbindung zu be-

trachten wäre; das Ortho-Chlor- und -Bromtoluol von Wroblewsky (1,3), welche bei der Oxydation Ortho-Chlor- und -Brombenzoësäure geben, erschienen dann als Meta-Verbindungen u. s. w., und man sieht schon an diesen wenigen Beispielen, dafs die Beibehaltung der bisher gebräuchlichen Bezeichnungen unfehlbar binnen Kurzem zu ganz unlösbaren Verwirrungen in der Nomenclatur der aromatischen Verbindungen führen mufs. Ich werde daher am Schlusse dieser Abhandlung hierauf zurückkommen, um einen Vorschlag zu einer anderen, rationellen Bezeichnungsweise der Benzolderivate dem Urtheile der Chemiker zu unterbreiten.

Es verdient bei dieser Gelegenheit hervorgehoben zu werden, dafs durch diese neue Auffassungsweise der substituirten Benzoësäuren eine bisher vorliegende scheinbare Abnormität der Schmelzpunkte sich in einfacher Weise aufklärt. Von den Substitutionsproducten der Benzoësäure schmelzen die Glieder der Meta- (Sallcyl-) Reihe am Niedrigsten, sodann die Ortho- und endlich am Höchsten die Para-Verbindungen. Man mufste also bei den bisher für diese Reihen angenommenen Constitutionen glauben, dafs bei den substituirten Benzoësäuren eine Zunahme der Schmelzpunkte im Sinne der folgenden Reihe stattfinde :

1,3 1,2 1,4.

Bei den Carboxylsubstitutionsproducten der Benzoësäure, den drei Phtalsäuren, steigen dagegen die Schmelzpunkte in anderer Weise, nämlich in der Reihe :

1,2 1,3 1,4.

Da nun aber nach den oben mitgetheilten Versuchen die Ortho-Reihe 1,3 und die Meta-Reihe 1,2 ist, so ergiebt sich hiernach auch für alle übrigen Substitutionsproducte der Benzoësäure die Steigerung der Schmelzpunkte in demselben Sinne, wie bei den Phtalsäuren, nämlich in der Reihenfolge der natürlichen Zahlen :

1,2 1,3 1,4.

Die folgende Tabelle ist geeignet, diese Beziehungen deutlich hervortreten zu lassen:

Substituirte Benzoësäuren.	1, 2 Reihe	1, 3 Reihe	1, 4 Reihe
Cl	187°	153°	237°
Br	90° ?*)	154°	251°
NO_2	?	127°	240°
NH_2	144°	173°	187°
OH	157°	199°	210°
COOH	185°	über 300°	Noch über 300° fest; in sehr hoher Temperatur ohne Schmelzung sublimirend.

II. Regelmäfsigkeiten bei der Substitution der Benzolderivate.

Schon im Anfange wurde erwähnt, dafs wir bis jetzt über die Stellungen, welche neu in das Benzol eintretende Gruppen den bereits vorhandenen gegenüber einnehmen werden, Nichts mit Bestimmtheit vorhersagen können. Offenbar kann nur durch Constatirung möglichst vieler übereinstimmender Thatsachen hierüber Aufklärung erwartet werden, und ich habe mich daher bemüht, durch Hinzufügung neuer Bestimmungen der Plätze zur Förderung unserer Kenntnisse auf diesem interessanten Gebiete beizutragen.

Zunächst ist zu bemerken, dafs, in einer Anzahl von Fällen wenigstens, die von Kekulé vorausgesetzte *Abstofsung gleichartiger Gruppen* durch den Versuch bestätigt ist. Das Binitrobenzol ist durch die Untersuchungen von Körner auf das Resorcin zurückgeführt worden und hat also die Stellung 1,4; eben so ist für die Benzoldisulfosäure die Stellung 1,4

---

*) v. Richter, Zeitschrift für Chemie 1869, 456; Hübner, ebendaselbst 514.

von Garrik *) durch Ueberführung in Resorcin und Terephtalsäure nachgewiesen worden.

Auch die Constitution der Brombenzolsulfosäure Couper's, welche Irelan und Garrik in Terephtalsäure und Resorcin überführten, und in welcher demnach Br und SO_3H die entferntesten Plätze einnehmen, spricht für diese Abstofsung negativer Gruppen. Allein dafs die Gesetzmäfsigkeit nicht streng ist, ergiebt sich deutlich aus der so häufig beobachteten gleichzeitigen Bildung isomerer Verbindungen, zumal einer isomeren Brombenzolsulfosäure bei Einwirkung von Brom auf Benzolsulfosäure.

Dennoch schien es mir von Interesse, noch andere Biderivate des Benzols in dieser Richtung zu untersuchen, und ich habe zunächst gesucht, die Stellung, welche 2 Bromatome gegen einander einnehmen, durch eine Untersuchung des *Dibrombenzols* kennen zu lernen. Auch hier konnte ein völlig strenges Gesetz nicht erwartet werden, da Riese **) gezeigt hat, dafs bei der Bromirung des Benzols neben dem krystallisirten Dibrombenzol auch eine, freilich sehr geringe Menge eines flüssigen Isomeren entsteht.

Meine Versuche beweisen, dafs in der That in dem als Hauptproduct entstehenden krystallisirten Dibromid die Bromatome einander möglichst fliehen.

1. *Dibrombenzol.*

Um die Stellung der Bromatome in dem krystallisirten Dibrombenzol zu bestimmen, habe ich gesucht, die beiden vom Brom eingenommenen Plätze durch Methylgruppen auszufüllen; es schien diefs um so mehr von Interesse, als die ausgezeichnete Methode von Fittig bisher noch nicht zur

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 549.

**) Dissertation, Zürich 1869.

gleichzeitigen Einführung zweier Methylgruppen in das Benzol angewandt worden war. Der Versuch zeigte, dafs die Methode Fittig's zur Ueberführung des Dibrombenzols in das entsprechende Xylol vorzüglich geeignet ist.

Das zu den Versuchen verwandte Dibrombenzol war durch mehrtägiges Kochen von Benzol mit dem sechsfachen Gewichte Brom in einer, an einen aufsteigenden Liebig'schen Kühler angeschmolzenen Retorte dargestellt. Dasselbe war durch anhaltendes Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol von jeder Spur seines flüssigen Isomeren befreit und bildete schöne perlmutterglänzende Blätter.

Zur Ausführung des Versuchs, welcher die folgende Gleichung zu realisiren bestimmt war :

$$C_6H_4Br_2 + 2JCH_3 + 4Na = 2NaJ + 2NaBr + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

verfuhr ich, genau die Fittig'schen Vorschriften beobachtend, folgendermafsen : In einen Kolben, welcher über Chlorcalcium getrockneten Aether enthielt und der mit einem aufsteigenden Kühler verbunden war, brachte ich 15 Grm. Natrium in feinen Scheiben und überliefs die Mischung 12 Stunden sich selbst, worauf, nach völlig beendigter Wasserstoffentwickelung, der Kolben mit Eis umgeben wurde. In einem andern Gefäfse wurden darauf 20 Grm. wohlgetrocknetes Dibrombenzol mit 35 Grm. Jodmethyl gemischt, in welchem letzteren sich das Bromid rasch unter sehr beträchtlicher Abkühlung auflöst. Die Lösung wurde darauf zu dem in dem Aether befindlichen Natrium gegossen und das Gemisch nunmehr sich selbst überlassen. In 6 Stunden, während welcher das den Kolben umgebende Eis fortdauernd erneuert wurde, zeigte sich nicht die geringste Einwirkung; dagegen fand sich am nächsten Morgen das Metall zerbröckelt und mit einer dicken Salzkruste überzogen; die Reaction war demnach beendigt.

Zunächst wurde durch Destillation im Wasserbade der Aether entfernt und sodann der gebildete Kohlenwasserstoff über freiem Feuer abdestillirt. Die Quantität desselben war von der theoretischen nicht weit entfernt. Zur Entfernung von beigemengtem Aether und etwas regenerirtem Benzol wurde der Kohlenwasserstoff fractionirt und das bei 135 bis 140° Uebergehende, welches den Geruch des Steinkohlentheer-Xylols besafs, für sich aufgefangen.

Da die Eigenschaften der isomeren Xylole selbst nicht auffällig von einander abweichen, dagegen die durch Oxydation aus ihnen entstehenden Bicarbonsäuren die wesentlichsten Verschiedenheiten zeigen, so verzichtete ich darauf, den Kohlenwasserstoff selbst zu untersuchen, und unterwarf denselben sogleich der Oxydation. Der Kohlenwasserstoff wurde durch die nach bekannten Verhältnissen hergestellte Mischung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure rasch angegriffen und schied reichliche Mengen einer pulverigen, unlöslichen Säure ab. Dieselbe wurde durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, sodann durch Kochen mit Wasser gereinigt, und stellt alsdann ein weifses amorphes Pulver dar, welches in kaltem und heifsem Wasser, in Alkohol und in Aether fast ganz unlöslich ist und in sehr hoher Temperatur ohne vorangehende Schmelzung sublimirt. Durch diese Eigenschaften ist die Säure unzweideutig als *Terephtalsäure* characterisirt.

0,1910 Grm. gaben 0,4022 CO_2 und 0,0730 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	57,83	57,43
H_6	6	3,61	4,24
O_4	64	38,56	—
	166	100,00.	

Es ist hierdurch der Beweis geliefert, dafs das Dibrombenzol die Stellung 1,4 hat, und dasselbe schliefst sich daher

in dieser Beziehung dem Dinitrobenzol und der Benzoldisulfosäure an.

Aus Gründen, deren Besprechung nicht hierher gehört und in Betreff derer ich auf meine Mittheilung über das Dibrombenzol in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft *) verweise, war mir das Ergebnifs dieses Versuches einigermafsen auffällig, und ich hielt es daher für nothwendig, mich ganz bestimmt zu versichern, dafs die erhaltene Säure wirklich reine Terephtalsäure sei und keine ihrer Isomeren beigemengt enthalte. An Phtalsäure konnte hierbei nicht gedacht werden, da dieselbe bekanntlich durch das angewandte Oxydationsmittel vollständig verbrannt wird. Dagegen konnte möglicherweise eine Beimischung von Isophtalsäure statt haben, oder es konnte der erhaltene Kohlenwasserstoff Isoxylol enthalten, welches bekanntlich viel schwerer als das 1, 4 Xylol angegriffen wird. Um hierüber Gewifsheit zu erhalten, wurde eine Portion des Kohlenwasserstoffs vollständig zu Ende oxydirt, indem je nach etwa 10-stündigem Kochen der unangegriffene Kohlenwasserstoff abdestillirt und für sich weiter oxydirt wurde, bis derselbe vollständig verschwunden war. Derselben Behandlung wurde auch die niedriger siedende, mit etwas regenerirtem Benzol verunreinigte Fraction des Kohlenwasserstoffs unterworfen. In dieser Weise wurde eine nicht unbeträchtliche Quantität Säure erhalten, in welcher die Gegenwart selbst geringer Mengen Isophtalsäure nicht hätte übersehen werden können. Um auf diese zu prüfen, befolgte ich das Verfahren Fittig's **), indem ich die Säure in das *Barytsalz* überführte. Terephtalsäure bildet bekanntlich ein schwerlösliches, fast amorphes Barytsalz, welches, einmal abgeschieden, sich selbst in kochendem Wasser

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, S. 753.

**) Diese Annalen CLIII, 269.

schwierig löst, während das isophtalsaure Baryum ein schön krystallisirtes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz ist. Das Ammoniaksalz der Säure wurde deshalb mit Chlorbaryum gefällt, vom niederfallenden terephtalsauren Baryt filtrirt und das Filtrat eingedampft, wobei sich noch beträchtliche Mengen von terephtalsaurem Baryt ausschieden; diese wurden wiederum abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, das Filtrat abermals eingedampft, bis sich neues amorphes Salz abschied, und diefs Verfahren viermal wiederholt. In dieser Weise war bei Weitem der gröfste Theil der Säure in Form des schwerlöslichen (terephtalsauren) Baryumsalzes aus der Flüssigkeit entfernt, und nur noch eine kleine Menge Barytsalz in Lösung. Offenbar mufste, wenn isophtalsaures Salz vorhanden war, dieses sich in der letzten Mutterlauge angesammelt haben. Allein als diese nun mit Salzsäure gefällt wurde, erwies sich die kleine Menge niederfallender Säure als reine Terephtalsäure. Man kann sich hiervon leicht durch folgenden Versuch überzeugen: Bringt man eine kleine Menge der getrockneten Säure in ein capillares Glasrohr (wie es zur Schmelzpunktsbestimmung dient) und erhitzt diefs über einer sehr kleinen Gasflamme, so sublimirt die Säure in dem Röhrchen, ohne die geringste Spur von Schmelzung zu zeigen, und läfst sich auf diese Weise beliebig oft, ohne jemals flüssig zu werden, in dem Röhrchen hin und her treiben. Isophtalsäure dagegen schmilzt unter diesen Umständen zu einem Oele, welches beim Erkalten sogleich erstarrt.

Es wurde in dieser Weise die Abwesenheit von Isophtalsäure auf das Bestimmteste nachgewiesen und hierdurch das Dibrombenzol als reine 1, 4 Verbindung erkannt.

Durch dieses Resultat erklärt es sich, wie so Riese *) bei der Einwirkung von Natrium auf Dibrombenzol keine

*) Dissertation, Zürich 1869.

glatte Reaction erzielen konnte. Riese erwartete hierbei die Bildung eines polymeren Phenylens, welches eine dem Naphtalin, Anthracen u. s. w. entsprechende Constitution besitzen sollte. Allein bei diesen Kohlenwasserstoffen sind bekanntlich die Benzölreste durch Vermittelung benachbarter Kohlenstoffatome mit einander verwachsen (da dieselben durch Oxydation auf die Phtalsäure zurückgeführt werden können), und es könnte daher die von Riese gewünschte Reaction nur dann eintreten, wenn die Bromatome im Dibrombenzol einander benachbart ständen.

2. *Substitution der aromatischen Amide.*

Obwohl die im Vorigen erwähnten Thatsachen zeigen, dafs, in vielen Fällen wenigstens, gleichartige (negative) Gruppen möglichst entfernte Plätze im Benzol einnehmen, so kann doch, wie schon mehrfach erwähnt, ein bestimmtes Gesetz hierüber nicht ausgesprochen werden. Es schien daher des Versuches werth, nach einer solchen Regelmäfsigkeit auf dem umgekehrten Wege zu suchen, und ich stellte mir die Frage, ob nicht beim Eintritte *sehr verschiedenartiger* Gruppen in das Benzol eine möglichste Annäherung derselben, also die benachbarte Stellung, zu erwarten wäre. Da alle durch directe Substitution einführbaren Gruppen (Cl, Br, J, NO_2, SO_3H) negativer, saurer Natur sind, die *Amidogruppe* dagegen einen specifisch positiven Character besitzt, indem sie den organischen Verbindungen basische Eigenschaften ertheilt, so lag die Vermuthung nahe, dafs bei *Einwirkung substituirender Einflüsse auf* NH_2*-haltige Benzolderivate die neu eintretende Gruppe neben die Amidogruppe treten* werde. Wirklich existirt eine beträchtliche Anzahl von Thatsachen, welche genau mit dieser Voraussetzung übereinstimmt; die bisher ihrer Constitution nach aufgeklärten Benzolderivate, in Verbindung mit den in dieser Abhandlung

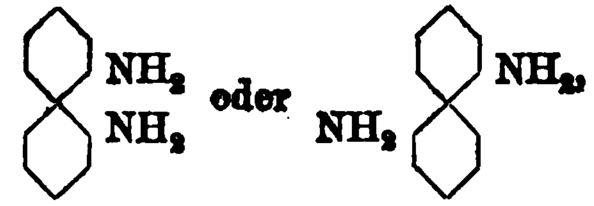
ausgeführten Anschauungen über die Constitution der Benzoëreihe, gestatten, die Stellung einer Anzahl substituirter aromatischer NH_2-Verbindungen zu bestimmen, und bei diesen findet in der That die Substitution im Sinne der obigen Voraussetzung statt; im Folgenden sind die hierher gehörigen Thatsachen zusammengestellt.

1. Das durch directe Jodirung des Anilins entstehende Jodanilin von A. W. Hofmann, $C_6H_4\begin{cases}J\\NH_2\end{cases}$, ist von Körner in Jodphenol und diefs in Hydrochinon übergeführt worden; seine Constitution ist demnach 1,2, d. h. das Jod tritt bei der Einwirkung auf das Anilin neben die NH_2-Gruppe.

2. Das durch Bromirung des Acetanilids gewonnene Monobromanilin ist von Körner durch Einwirkung von Natrium in Benzidin, und somit in Chinon übergeführt worden *). Es ist demnach auch hier bei der Bromirung das Brom neben die Amido- resp. Acetamidogruppe ($\overset{H}{N}C_2H_3O$) getreten.

3. Das durch Nitrirung des Acetanilids entstehende Nitranilin liefert bei der Reduction das β Phenylendiamin Hofmann's, welches bekanntlich ebenfalls, wie Hofmann gezeigt hat, bei der Oxydation Chinon giebt; es tritt demnach bei der Nitrirung des Acetanilids die Nitrogruppe ebenfalls neben die Acetamidogruppe. (Das durch Reduction des Binitrobenzols — 1,4 — entstehende α Phenylendiamin liefert bekanntlich kein Chinon.)

*) Im Benzidin müssen unzweifelhaft die Amidogruppen neben der Verbindungsstelle der beiden Benzolringe angenommen werden.



da dasselbe bekanntlich mit außerordentlicher Leichtigkeit durch Oxydation in Chinon übergeht.

4. Das durch Chlorirung des Acettoluids entstehende Chlortoluidin, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\Cl\\NH_2\end{cases}$, liefert, wie Wroblewsky *) gezeigt hat, wenn man darin nach der Griefs'schen Methode die NH_2-Gruppe durch Wasserstoff ersetzt, Ortho-Chlortoluol, welches bei der Oxydation Ortho-Chlorbenzoësäure giebt. Da nun vorher gezeigt wurde, dafs die Ortho-Benzoësäurederivate, also auch die Chlorbenzoësäure, die Stellung 1,3 haben, so müssen im Chlortoluidin die Gruppen CH_3 und Cl zu einander die Stellung 1,3 haben. Da ferner bekanntlich das Toluidin selbst der 1,4 Reihe angehört, so bleibt über die Constitution des Chlortoluidins kein Zweifel. Dasselbe entspricht dem folgenden Schema:



und es hat demnach bei seiner Bildung ebenfalls das Chlor die der Acetamidogruppe benachbarte Stellung eingenommen.

5. In gleicher Weise hat Wroblewsky aus dem gebromten Toluidin (durch Bromirung des Acettoluids erhalten) Ortho-Bromtoluol und aus diesem Ortho-Brombenzoësäure (1,3) erhalten. Das Brom verhält sich also bei der Einwirkung auf Acettoluid eben so wie Chlor, es tritt neben die Acetamidogruppe.

6. Vor Kurzem haben Beilstein und Kuhlberg **) (durch Nitrirung des 1,4 Acettoluids) ein Nitro-Toluidin, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\NH_2\end{cases}$, erhalten. Auch dieses liefert, wenn man in ihm NH_2 durch H ersetzt, Ortho- d. i. 1,3 Nitrotoluol, welches bei der Oxydation Ortho-Nitrobenzoësäure giebt. Seine Constitution ist demnach erwiesenermafsen:

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 460.

**) Diese Annalen CLV, 23.

$$CH_3$$
$$\bigcirc\; NO_2$$
$$NH_2$$

d. h. die Nitrogruppe nimmt auch hier die dem Amid benachbarte Stelle ein.

Diese übereinstimmenden Thatsachen deuten jedenfalls auf eine Regelmäfsigkeit in der genannten Beziehung hin, und sie können als Beispiele dafür gelten, dafs Cl, Br, J und NO_2, wenn sie in das Molecul aromatischer Amidverbindungen eintreten, die Nähe der NH_2-Gruppe suchen. Ihnen gegenüber ist als Abweichung zu constatiren, dafs, wie Buff *) in allerneuester Zeit ausführlich nachgewiesen hat, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluidin zwei verschiedene Sulfosäuren entstehen. Diefs zeigt, dafs das Verhalten der Sulfogruppe gegen die Amidogruppe jedenfalls ein weniger entschiedenes und einfaches ist, als das des Cl, Br, J und NO_2 in den obigen Beispielen, und dafs daher auch diese Regelmäfsigkeit nicht als eine absolute aufzufassen ist.

Weitere Untersuchungen müssen den Grad der Allgemeinheit für diese Regelmäfsigkeit prüfen, und es sind daher von Herrn E. Ador und mir Versuche begonnen, um zunächst das Verhalten der Gruppe SO_3H in dieser Richtung zu untersuchen. Wir wählten hierzu den möglichst einfachen Fall, die Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilin. Unsere hierüber angestellten Versuche sind noch in den ersten Stadien und durch äufsere Verhältnisse für kurze Zeit unterbrochen. Doch sei mir erlaubt, hier den dabei verfolgten Plan kurz zu erwähnen.

Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Anilin entsteht bekanntlich die Anilinsulfosäure (Sulfanilsäure), $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}$.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, S. 796.

Es ist zu erwarten, dafs in ihr die Seitenketten benachbart liegen, und wir haben daher die von Schmitt *) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf diese Säure erhaltene Phenolsulfosäure zu untersuchen begonnen. Nach vorläufigen Versuchen scheint diese Säure wirklich beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon zu liefern; doch haben wir diese Thatsache noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt. Wir hoffen, hierüber bald Genaues mittheilen zu können.

Hier will ich noch eines Versuches erwähnen, der mit der Anilinsulfosäure angestellt wurde; obwohl dieser nicht zu dem erstrebten Ziele geführt hat, theile ich ihn dennoch mit, da derselbe, wie es den Anschein hat, ein neues, eigenthümliches Beispiel molecularer Umlagerung (wie solche von Kekulé bekanntlich bei den Phenolsulfosäuren in augenfälliger Weise beobachtet ist) enthält. Entspricht die Anilinsulfosäure wirklich dem Hydrochinon, so sollte dieselbe, wenn man in ihr die Seitenketten durch Carboxylgruppen ersetzt, Phtalsäure liefern. Um diefs zu vermeiden, wurde dieselbe in die Diazoverbindung und diese durch HBr in die entsprechende Brombenzolsulfosäure, $C_6H_4\begin{cases}Br\\SO_3H\end{cases}$, übergeführt, deren Kalisalz mit Cyankalium destillirt wurde **). Hierbei entstand in der That ein Bicyanür, allein nur in sehr geringer Menge, während der gröfste Theil der Substanz unter reichlicher Bildung von kohlensaurem Ammoniak zersetzt wurde.

Das Cyanür erwies sich als das Nitril der Terephtalsäure. Dennoch halte ich es nicht für wahrscheinlich, dafs die so erhaltene Brombenzolsulfosäure identisch mit der gewöhnlichen (Couper'schen) Säure, also der 1,4 Reihe

*) Diese Annalen CXX, 148.

**) Bekanntlich hat Irelan durch Destillation des gewöhnlichen brombenzolsulfosauren Kali's mit Cyankalium das Nitril der Terephtalsäure erhalten.

angehörig, ist. Vielmehr macht es mir zunächst die äufsere Verschiedenheit, welche die Säure von jener zeigte, dann aber auch die sehr geringe Ausbeute an Cyanür viel wahrscheinlicher, dafs die Säure dennoch der 1,2 Reihe angehört, dafs indessen das gebildete Cyanür (Nitril der Phtalsäure) bei der für die Destillation mit KCy erforderlichen hohen Temperatur nicht beständig ist, sondern eine moleculare Umlagerung erlitten hat, während der gröfste Theil hierbei gänzlich zerstört wird *).

Ueber alle diese Fragen hoffe ich, binnen Kurzem genaue Angaben machen zu können. Für jetzt will ich nur die angestellten Versuche, ohne sie noch weiter zu discutiren, in Kürze mittheilen.

3. *Sulfanilsäure.*

Sulfanilsäure, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}$, welche durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Anilin dargestellt war, wurde genau nach den Angaben von Schmitt **) unter Alkohol mit salpetriger Säure behandelt. Die so erhaltene Diazobenzolsulfosäure, $C_6H_4\begin{cases}N{=}N\\SO_3\end{cases}\!\!>$, wurde mit Alkohol gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur im Luftstrom getrocknet und darauf in einer Porcellanschale mit rauchender Bromwasserstoffsäure übergossen. Wird das Gemisch vorsichtig (um ein Ueberschäumen zu vermeiden) erhitzt, so beginnt alsbald eine massenhafte Stickstoffentwickelung; man dampft ein und erhitzt die in Form eines braunen Syrups hinterbleibende Brombenzolsulfosäure anhaltend auf dem Wasserbade, um die überschüssige Bromwasserstoffsäure zu entfernen.

*) Bekanntlich ist die Phtalsäure selbst durch ihre Unbeständigkeit bei energischen Reactionen von ihren Isomeren unterschieden.

**) Diese Annalen CXX, 138.

Die Entstehung dieser Säure entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}N{=}N\\SO_2\end{cases}\!\!> + HBr = N_2 + C_6H_4\begin{cases}Br\\SO_3H\end{cases}$$

Die so erhaltene Säure zeigte selbst über Schwefelsäure und Kalk stehend keine Neigung zu krystallisiren. Die gewöhnliche Brombenzolsulfosäure (mit welcher die Säure direct verglichen wurde) ist bekanntlich durch Schönheit und Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Zur Reinigung wurde die Säure in Wasser gelöst, mit Kali neutralisirt und die Lösung mit basisch-essigsaurem Blei gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs wieder mit Kali neutralisirt und eingedampft. So wurde ein krystallisirtes Kalisalz erhalten, welches sogleich zur Ueberführung in die entsprechende Bicarbonsäure verwandt wurde. Das wohl getrocknete Salz wurde mit Cyankalium und — der besseren Wärmeleitung halber — mit Eisenfeilspähnen innig zusammengerieben und das Gemisch der trockenen Destillation unterworfen. Man erhielt ein krystallinisches, dem Benzonitril ähnlich riechendes Destillat; die Ausbeute an Cyanür war sehr gering, und bei Weitem der gröfste Theil des Destillats bestand aus kohlensaurem Ammoniak.

Das Cyanür wurde mit alkoholischem Kali bis zur Beendigung der Ammoniakentwickelung gekocht, der Alkohol abdestillirt und die in Wasser gelöste Masse mit Salzsäure gefällt. Es fiel eine amorphe, schon fast ganz weifse Säure in dichten Flocken, deren Eigenschaften sowie Zusammensetzung —, welche durch die Elementaranalyse festgestellt wurde — sie mit Sicherheit als *Terephtalsäure* characterisirten. Dieselbe wurde durch Lösen in Ammoniak, Filtration und Fällen mit Salzsäure leicht in vollkommen reinem Zustande erhalten und zeigte nun alle die so characteristischen

Eigenschaften der Terephtalsäure; in Wasser sowie in Aether war sie unlöslich, und beim Erhitzen in einem Capillarröhrchen sublimirte sie bei einer sehr hohen Temperatur, ohne dafs es möglich war, sie ins Schmelzen zu bringen.

III. Schlufsfolgerungen.

1. *Die Formel des Benzols.*

Die im ersten Abschnitte dieser Abhandlung mitgetheilten Thatsachen enthalten das experimentelle Material zur Beantwortung einer Frage, welche von grofsem theoretischem Interesse ist und die daher bereits mehrfach discutirt wurde.

Die von Kekulé aufgestellte Benzolformel, welche mir die Reactionen der aromatischen Verbindungen am Besten von allen für das Benzol vorgeschlagenen Formeln zu erklären scheint, kann, wie diefs üblich, in einfach schematischer Weise durch die folgende Figur ausgedrückt werden:

[Hexagon-Schema mit den Stellen 1, 2, 3, 4, 5, 6]

Dieses Schema, welches über die Gleichwerthigkeit der einzelnen Wasserstoffatome keinen Zweifel läfst, involvirt indessen die Frage — und es ist hierauf schon vor längerer Zeit von Ladenburg*) aufmerksam gemacht worden — ob die Stellungen 1,2 und 1,6 mit einander identisch seien oder nicht. Der möglicherweise stattfindende Unterschied, welcher am Einfachsten durch folgende Symbole ausgedrückt wird:

C—C C=C,

ist allerdings, da er nicht einmal durch eine verschiedene

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, S. 141.

Stellung der Atome sondern nur eine abweichende Anordnung der Affinitäten des Kohlenstoffatoms hervorgerufen wird, äufserst subtiler Natur, und es mufste daher wohl zweifelhaft erscheinen, ob ein so feiner Unterschied eine wirkliche chemische Varietät bedingen oder ob derselbe ohne merklichen Einflufs auf die Eigenschaften der Substanz sein würde. Meine Versuche erlauben nun, zu schliefsen, dafs *ein derartiger Unterschied nicht besteht*, sondern dafs es vielmehr auf die Eigenschaften einer Verbindung *keinen nachweisbaren Einflufs ausübt, ob die Seitenketten in ihr die Stellung* 1,2 *oder* 1,6 *besitzen*; es ergiebt sich, mit einem Worte, *die Identität der Stellungen* 1,2 *und* 1,6.

In der oben citirten Abhandlung hat Ladenburg gezeigt, dafs in den Versuchen von Hübner und Petermann über die Isomerie der Bromamidobenzoësäuren und die Identität der aus ihnen erhaltenen Amidosäuren (Anthranilsäure) der Beweis enthalten ist, dafs entweder die Stellungen 1,3 und 1,5 oder 1,2 und 1,6 mit einander identisch sein müssen. Genauere Schlüsse, *welche* von diesen beiden Gruppen identisch seien, konnten indessen damals nicht gezogen werden, da die Constitution der in Hübner und Petermann's Untersuchungen benutzten Körper, der Orthobrombenzoësäure und der Metaamidobenzoësäure (Anthranilsäure) nicht bekannt war. Im Obigen habe ich nun gezeigt, dafs die Orthoderivate der Benzoësäure die Stellung 1,3 und die Metaderivate die Stellung 1,2 haben. Es ist also jetzt die Constitution der von Hübner und Petermann benutzten Verbindungen aufgeklärt, und wir sind somit im Stande, aus den von diesen Forschern aufgefundenen Thatsachen die erwähnte Frage vollständig zu beantworten.

Die Brombenzoësäure, aus welcher Hübner und Petermann zwei isomere Bromamidobenzoësäuren darstellten, hat die Stellung 1,3 (resp. 1,5), und wenn daher

aus ihr zwei isomere Bromamidosäuren entstehen, welche beide beim Entbromen dieselbe Anthranilsäure liefern, so kann die Constitution dieser beiden Säuren nicht anders ausgedrückt werden, als durch folgende Schemen:

COOH (NH₂, Br) — NH₂ COOH (Br)

oder, wenn man lieber der Brombenzoësäure die Stellung 1,5 giebt:

COOH (NH₂, Br) — COOH (NH₂, Br)

Die aus diesen beiden Säuren durch Entbromung entstehenden Amidosäuren können aber, wie man leicht sieht, keine andere Stellung haben, als 1,2 und 1,6, und da sie desungeachtet beide *absolut identisch* als die gewöhnliche Anthranilsäure erkannt wurden und auch die aus beiden (mit salpetriger Säure) gewonnenen Salicylsäuren mit einander identisch waren, so *existirt factisch kein nachweisbarer Unterschied zwischen den Stellungen 1,2 und 1,6.*

Was nun die Schlüsse anbelangt, die aus der Identität dieser beiden Stellungen gezogen werden können, so scheint es mir nicht richtig, wenn man hiernach die grofsen Vortheile, welche die von Kekulé gegebene Benzolformel, namentlich bei der Erklärung der Additionsproducte der aromatischen Verbindungen, gewährt, aufgeben und eine andere Formel adoptiren wollte. Vielmehr wird man aus der Thatsache, dafs zwischen den Anthranil- und Salicylsäuren 1,2 und 1,6 kein Unterschied gefunden werden konnte, den Schlufs ziehen müssen, dafs ein so feiner Unterschied in der Structur, der nur auf einer etwas abweichenden Vertheilung der Valenzen des Kohlenstoffs, nicht aber auf einer anderen Lage der Atome beruht, auf die äufseren Eigenschaften einer Substanz keinen merklichen Einflufs

ausübt, wie er sich in den Reactionen, Schmelzpunkten u. s. w. zeigen könnte. Es sind diefs Unterschiede, für deren Erkennung wir die Mittel noch nicht besitzen und die vielleicht überhaupt den menschlichen Sinnen nicht wahrnehmbar sind, so dafs wir Substanzen, an denen wir derartige Abweichungen aus theoretischen Gründen annehmen müssen, in der Praxis als identisch im gewöhnlichen Sinne des Wortes bezeichnen dürfen.

2. *Constitution einiger Triderivate des Benzols.*

Obwohl die in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche sich nur auf Biderivate des Benzols beziehen, so gestatten sie doch, mit Zuhülfenahme älterer Versuche, die Constitution einiger Tribenzolderivate genauer zu bestimmen. Es sind diefs vorzüglich die *Protocatechusäure* und die in diese überführbaren Derivate der Oxy- und Paraoxybenzoësäure: die Bromparaoxybenzoësäure, Sulfanissäure und die Sulfooxybenzoësäure. Bekanntlich ist die Protocatechusäure (Carbohydrochinonsäure, Dioxybenzoësäure) von v. Barth und von Malin durch Einführung einer OH-Gruppe sowohl in die Oxy- als Paraoxybenzoësäure erhalten worden, indem die Sulfooxybenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH\\OH\\SO_3H\end{cases}$, die Bromparaoxybenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH\\Br\\OH\end{cases}$, und die Sulfoanissäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH\\SO_3H\\OCH_3\end{cases}$, mit Kalihydrat geschmolzen wurden. Die OH-Gruppen müssen daher in der Protocatechusäure gegen die Carboxylgruppe dieselbe Stellung haben wie in der Oxybenzoësäure und in der Paraoxybenzoësäure. Da nun die Paraoxybenzoësäure bekanntlich die Stellung 1, 4, die Oxybenzoësäure aber, wie ich oben gezeigt habe, die Stellung 1, 3 besitzt, so mufs die Protocatechusäure die Stellung 1, 3, 4 haben, wenn wir mit 1 den von der Carboxylgruppe eingenommenen Platz bezeichnen.

Es versteht sich von selbst, dafs hiermit auch die Constitution der oben erwähnten Derivate der Oxy- und Paraoxybenzoësäure aufgeklärt ist. In der Sulfoxybenzoësäure steht die SO_3H-Gruppe an der Stelle 4, in der Bromparaoxybenzoësäure und Sulfanissäure das Brom und die Sulfogruppe an der Stelle 3, wenn mit 1 der von der Carboxylgruppe eingenommene Platz bezeichnet wird.

3. *Bezeichnungsweise der Benzolderivate.*

Wie schon erwähnt, ergiebt sich aus den im ersten Abschnitte mitgetheilten Thatsachen, dafs die bisher für die Biderivate des Benzols gebräuchlichen Bezeichnungen Ortho und Meta gegenwärtig ohne Bedeutung sind, da man in den verschiedenen Gruppen, z. B. der Benzoë- und der Phenolgruppe, durchaus verschiedene Stellungen mit demselben Namen belegt. Während in der Phenolreihe die dem Hydrochinon entsprechenden (also (1, 2-) Verbindungen als Ortho-Reihe bezeichnet werden, werden in der Benzoëreihe die der Isophtalsäure analogen, also 1,3-Verbindungen gleichfalls Ortho-Verbindungen genannt. Es erscheint daher nothwendig, eine bestimmte, alle Benzolderivate umfassende Nomenclatur einzuführen, und ich möchte zu diesem Zwecke vorschlagen, die bisher gebrauchten Bezeichnungen Ortho, Meta und Para ganz aufzugeben und, wie schon öfter geschehen, an ihre Stelle die directe Bezeichnung der Stellungen, welche die Seitenketten einnehmen, zu setzen *). Für die zweifach-substituirten Benzole reichen hierfür die Bezeichnungen 1,2, 1,3 und 1,4 aus, da die Reihenfolge bei ihnen

*) Kekulé hat bereits in seinem Lehrbuche (Bd. III. S. 23) diese Art der Nomenclatur als zweckmäfsig bezeichnet; doch verzichtete er noch auf die Einführung derselben, da die nöthigen Thatsachen zur Bestimmung der Stellungen damals noch nicht vorlagen. Heute, wo wir das Material hierzu besitzen, scheint es um so geeigneter, auf diese Bezeichnungsweise zurückzukommen.

natürlich gleichgültig ist. Nicht ausreichend erscheint indessen eine derartige Bezeichnungsweise für die mehrfachsubstituirten Benzole; selbstverständlich existirt zwischen 1,2,3 und 1,3,2, sobald es sich nicht um identische, sondern verschiedenartige Seitenketten handelt, ein Unterschied, und es ist daher nothwendig, bei der Nomenclatur der mehrfachsubstituirten Benzole auch auf die Reihenfolge Rücksicht zu nehmen. Es mufs deshalb consequent die Reihenfolge der Seitenketten durch die Reihenfolge der Indices ausgedrückt werden.

Diese Vorschläge wären vollkommen ausreichend, wenn man, auf alle Trivialnamen verzichtend, die Benzoësäure als Carboxylbenzol, die Protocatechusäure als 1,3,4 Carboxyldioxybenzol u. s. w. u. s. w. bezeichnete. Da aber eine derartige Benennung weder durchführbar, noch vom ästhetischen Standpunkte aus wünschenswerth erscheint, so ist es nothwendig, auch für diejenige Seitenkette, welche nicht besonders genannt wird, sondern deren Gegenwart schon durch den Namen der Substanz ausgesprochen ist (wie z. B. die Carboxylgruppe in der Protocatechusäure durch den Namen Dioxybenzoësäure), die Stellung auszudrücken. Zu diesem Zwecke schlage ich vor, bei allen Benzolderivaten, in welchen man schon durch den Namen für Eine der Seitenketten eine gewisse Hegemonie beansprucht *), für diese Seitenkette, welche den Namen der Substanz bedingt, ein für alle Male den Platz 1 festzusetzen.

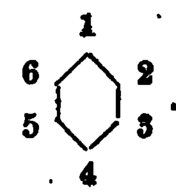
Diese Vorschläge gestatten, selbst die complicirten Benzolderivate in verhältnifsmäfsig einfacher Weise so zu bezeichnen, dafs über ihre Constitution kein Zweifel bleibt. Im Folgenden sind die Principien derselben in bestimmter Fassung zusammengestellt :

---

*) Oxybenzoësäure wird z. B. niemals als Carboxylphenol, sondern immer als Substitutionsproduct der Benzoësäure bezeichnet; der Name wird also durch die Carboxylgruppe bedingt.

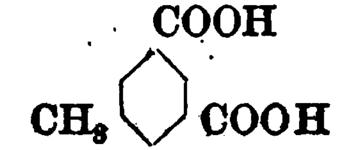
1) Die Reihe, in welche irgend ein Benzolderivat gehört, wird durch Davorsetzen der Stellung bezeichnet *).

2) Die Reihenfolge der Seitenketten wird durch die Reihenfolge der davorgesetzten Indices ausgedrückt; hierbei mufs im Sinne der folgenden Figur gezählt werden:



3) Diejenige Seitenkette, welche den Namen der Substanz bedingt, wird ein für alle Mal an dem Platze 1 angenommen **).

Es versteht sich von selbst, dafs bei Annahme dieser Bezeichnungsweise für manche Körper verschiedene Benennungen möglich sind, welche jedoch einen Zweifel über ihre wahre Constitution durchaus nicht veranlassen können, da sie die Stellung in ein und demselben unzweideutigen Sinne ausdrücken. So kann z. B. die Uvitinsäure, welche die folgende Constitution besitzt:



entweder ganz einfach als 5-Methyl-Isophtalsäure (wobei die 1,3 Constitution der Isophtalsäure als bekannt vorausgesetzt ist), oder als 3,5 Carboxyl-Methyl-Benzoësäure bezeichnet werden. Alle diese Bezeichnungen, so verschiedenartig sie auch klingen, können doch den Kundigen über die Constitution der in Rede stehenden Substanzen keinen Augenblick im Zweifel lassen.

---

*) Orthojodphenol heifst also: 1, 2 Jodphenol, Orthochlorbenzoësäure: 1, 3 Chlorbenzoësäure, Parabromtoluol: 1, 4 Bromtoluol u. s. w. u. s. w.

**) Protocatechusäure ist demnach 3, 4 Dioxybenzoësäure, indem durch den Namen *Dioxybenzoësäure* für die Carboxylgruppe der Platz 1 festgesetzt ist; die „Sulfooxybenzoësäure" v. Barth's ist 3, 4 Oxysulfobenzoësäure (d. h. 1, 3, 4 Carboxyl-Oxysulfobenzol) u. s. w. u. s. w.

Ich mufs hierbei noch bemerken, dafs es nicht im Entferntesten meine Absicht ist, durch diese Bezeichnungsweise die eingebürgerten Namen, wie Salicylsäure, Terephtalsäure, Uvitinsäure u. s. w. u. s. w. zu verdrängen; vielmehr müssen, wie ich glaube, diese einmal eingeführten und praktisch bewährten Bezeichnungen als gewöhnliche Benennungen beibehalten werden, und nur bei denjenigen isomeren Verbindungen, die man bisher ausschliefslich durch Davorsetzen der Bezeichnungen Ortho, Meta und Para unterschied, ist die directe Bezeichnung der Stellungen vorzuziehen. Auch für die Paraoxybenzoësäure halte ich es für geeignet, diesen so allgemein und vollständig eingebürgerten Namen beizubehalten. Doch scheint es mir bei der ins Ungeheure wachsenden Anzahl der Benzolderivate einer allgemeinen Richtschnur zu bedürfen, welche erlaubt, alle diese Verbindungen tabellarisch zu ordnen, um sich in jedem Augenblicke über ihre Constitution Aufklärung verschaffen zu können.

Ich möchte endlich diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne wenigstens einige der wichtigsten, ihrer Constitution nach aufgeklärten Benzolderivate im Sinne dieser Bezeichnungsweise zusammenzustellen :

Biderivate.

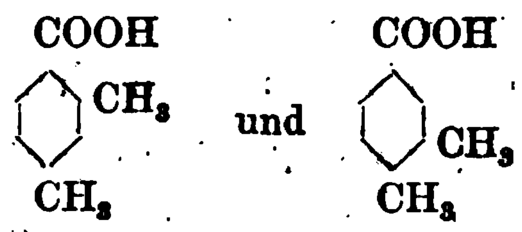
1,2 Reihe.	**1,3 Reihe.**	**1,4 Reihe.**
Salicylsäure	Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure
Chlorsalylsäure	1,3 Chlorbenzoësäure	Chlordracylsäure
Anthranilsäure	Amidobenzoësäure	Amidodracylsäure
1,2 Xylol	Isoxylol	1,4 Xylol
Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure
Hydrochinon	Brenzcatechin	Resorcin
1,2 Jodphenol	1,3 Jodphenol	1,4 Jodphenol
	1,3 Chlortoluol (Wroblewsky)	1,4 Chlortoluol
1,2 Nitrotoluol	1,3 Nitrotoluol	1,4 Nitrotoluol
1,2 Jodanilin (durch directe Jodirung erhalten)		1,4 Jodanilin (bisher Para)
1,2 Phenylendiamin (β von Hofmann)		1,4 Phenylendiamin (α von Hofmann)
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

Triderivate.

1,2,3 Reihe.	1,2,4 Reihe (resp. 1,3,4).	1,3,5 Reihe.
	Pseudocumol	Mesitylen
	2,4 Dimethylbenzoësäure (Xylylsäure)	Mesitylensäure
	3,4 Dimethylbenzoësäure (Paraxylylsäure) *)	Mesitylensäure
	Xylidinsäure (Methyl-Terephtalsäure oder 2,4 Methyl-Carboxylbenzoësäure)	Uvitinsäure
Hemimellith- u. Trimellithsäure (Constitution unbek.)		Trimesinsäure
Oxysalicylsäure? (Const. zweifelh.)	Protocatechusäure = 3,4 Dioxybenzoësäure	
2,3 Oxyamidobenzoësäure (Amidosalicylsäure)		
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

---

*) Es zeigt sich bei diesen beiden isomeren Säuren, die sich sogar von demselben Kohlenwasserstoff, dem Pseudocumol, durch Oxydation verschiedener Seitenketten ableiten, und in denen also die Seitenketten, absolut betrachtet, sogar identische Plätze einnehmen, dafs auch für solche schwierigere Fälle die vorgeschlagene Bezeichnungsweise vollkommen ausreichend ist. Die Constitution dieser Säuren ist :



(2,4 Dimethylbenzoësäure; Xylylsäure Kekulé's.) (3,4 Dimethylbenzoësäure; Paraxylylsäure Fittig's.)

Die Möglichkeit, die Constitution dieser Säuren durch diese einfache Benennung unzweideutig auszudrücken, ist, wie man leicht sieht, durch die Voraussetzung erreicht, dafs die COOH-Gruppe selbstredend an der Stelle 1 angenommen wird, weil der Name Dimethylbenzoësäure die Substanzen als substituirte Benzoësäuren hinstellt. Ebenso würden in entsprechend bezeichneten Derivaten des Toluols, Anilins u. s. w. die Gruppen CH_3 und NH_2 am Platze 1 angenommen werden.

Berlin, organ. Laboratorium der Gewerbeacademie, den 9. September 1870.

Untersuchungen über die Einwirkung der Chlorverbindungen des Platins, des Palladiums und des Goldes auf die Phosphine und Arsine;

von *A. Cahours* und *H. Gal**).

Das Trimethylphosphin zeigt in so getreuer Weise die Eigenschaften des Triäthylphosphins wieder, dafs es als überflüssig erscheinen konnte, mit der ersteren Substanz ähnliche Versuche anzustellen, wie die von uns bezüglich der wechselseitigen Einwirkung des Platinchlorids und der Aethylverbindung mitgetheilten. Wir haben desungeachtet diese Untersuchung vornehmen zu sollen geglaubt, damit uns kein Zweifel darüber bleibe, ob sich doch nicht eine Verschiedenheit in dem Gange der Erscheinungen zeige. Diefs ist nicht der Fall, wie wir uns überzeugen konnten, und wir haben gewissermafsen hier nur zu wiederholen, was wir in unserer ersten Mittheilung gesagt haben.

Die Einwirkung zwischen dem Trimethylphosphin und dem Platinchlorid läfst zwei Producte entstehen, ein gelbes und ein weifses, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen und die ganz ähnlich aussehen, wie die von dem Triäthylphosphin gelieferten Verbindungen. Die Unlöslichkeit des weifsen Salzes in Aether und die Löslichkeit des gelben Salzes in dieser Flüssigkeit gestatten, wie für die von dem Triäthylphosphin ergebenen Verbindungen, auch hier die vollständige Scheidung dieser Körper.

Das gelbe Salz scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung in der Form von undurchsichtigen schwefelgelben

---

*) Compt. rend. LXXI, 208.

Prismen, aus einer Lösung in Aether in der Form von durchsichtigen bernsteingelben Prismen aus. Es wandelt sich in die isomere weifse Verbindung unter den verschiedenen Einflüssen um, welche wir bezüglich der Aethylverbindung besprochen haben. — Wird es mit einer alkoholischen Lösung von Bromkalium oder Jodkalium zusammengebracht, so treten ähnliche Erscheinungen ein, wie bei dem Zusammenbringen derselben Lösungen mit dem von dem Triäthylphosphin gebildeten gelben Salz.

Da wir es als unnöthig betrachten, die Aufzählung dieser Analogieen weiter fortzusetzen, so wollen wir nur noch die Resultate der Analysen mittheilen, welche die Formeln des gelben und des weifsen Salzes feststellen. Die unter I., II. und III. stehenden Zahlen wurden für das gelbe Salz, die unter IV. stehenden für das weifse Salz erhalten; die Zahlen entsprechen der Formel $P(C_2H_3)_3PtCl$.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	36	17,18	17,56	—	—	17,36
H_9	9	4,28	4,61	—	—	4,47
P	31	14,80	—	—	—	—
Pt	98	46,98	—	—	46,35	—
Cl	35,5	16,96	—	16,68	—	—
	209,5	100,00.				

Man sieht also, dafs das Trimethylphosphin in derselben Weise wie die mit ihm homologe Aethylverbindung auf das Platinchlorid reducirend einwirkt und es in Platinchlorür überführt, mit welchem es zwei isomere Verbindungen bildet, deren Eigenschaften je nach der Darstellungsweise verschieden sind.

Das gelbe Salz, welches in reinem Wasser unlöslich ist, löst sich in dieser Flüssigkeit, wenn man eine gewisse Menge Trimethylphosphin hinzusetzt, und läfst alsdann nach

dem Eindampfen ein krystallisirbares Product sich auszuscheiden, welches die dem Reiset'schen Salze entsprechende Verbindung zu sein scheint.

Eine concentrirte Lösung von Platinchlorid bringt in einer Lösung dieses Productes einen ähnlichen Niederschlag hervor, wie wir ihn in unserer letzten Mittheilung bei Besprechung der Aethylverbindung beschrieben haben.

Einwirkung des Platinchlorids auf die Arsine. — Da die Phosphine mit dem Platinchlorür Verbindungen bilden, welche den Salzen von Magnus und von Reiset entsprechen, so bot es einiges Interesse, zu untersuchen, ob sich wohl die Arsine in einer ganz ähnlichen Weise verhalten. Die so stark hervortretenden Analogieen, welche diese beiden Gruppen von Verbindungen zeigen, liefsen diefs vermuthen, und unsere Versuche haben diese Vermuthung im vollsten Mafse bestätigt. Wir konnten nämlich, indem wir unter ähnlichen Bedingungen arbeiteten wie wir sie in unseren vorhergehenden Mittheilungen beschrieben haben, Verbindungen erhalten, welche analoge Zusammensetzung besitzen und den vollständigsten Isomorphismus zeigen. Wir wollen die Darstellung dieser Verbindungen kurz beschreiben.

Wenn man zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Platinchlorid, die mit einem gleichen Volum Alkohol vermischt ist, Triäthylarsin tropfenweise zusetzt und nach jedem Zusatz stark schüttelt, um eine innige Berührung zwischen allen Theilen des Gemisches herbeizuführen, so erwärmt sich dieses erheblich. Die dunkelbraune Färbung, welche die Flüssigkeit zuerst zeigte, wird allmälig heller und geht zuletzt, wenn die Einwirkung beendet ist, in ein schwach bräunliches Gelb über. Läfst man die Flüssigkeit erkalten, so scheiden sich bald schwefelgelbe Krystalle aus, welche durch Aether zu zwei verschiedenen Substanzen geschieden werden, deren eine sich in dieser Flüssigkeit

mit Leichtigkeit löst, während die andere darin vollständig unlöslich ist. Wird die ätherische Lösung in einem kleinen Krystallisationsgefäfse mit flachem Boden sich selbst überlassen, so scheiden sich dicke, vollkommen durchsichtige, bernsteingelbe Krystalle aus, die in vollständigster Weise dem von dem Triäthylphosphin gebildeten gelben Salze ähnlich sehen, mit welchem sie isomorph sind.

Operirt man mit etwa 10 Grm. Substanz, so erhält man voluminöse und sehr gut ausgebildete Prismen, welche mindestens 1 Centimeter an Gröfse erreichen. Aus einer Lösung in siedendem Alkohol scheidet sich dieses Product in undurchsichtigen dünneren schwefelgelben Prismen aus. Die bei der Analyse dieser Verbindung erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $As(C_4H_5)_3, PtCl$.

	Berechnet		Gefunden	
C_{12}	72	24,38	23,98	24,19
H_{15}	15	5,01	5,08	5,11
As	75	25,04	—	
Pt	98	32,83	32,60	
Cl	35,5	12,04	12,15	
	295,5	100,00.		

Die von dem Aether ungelöst zurückgelassene Substanz löst sich mit Leichtigkeit in siedendem Alkohol, und scheidet sich bei dem Erkalten dieser Lösung in sehr blafs gelben langen Prismen aus. Geht das Erkalten der Lösung sehr langsam vor sich, so erhält man dünne Prismen, deren Länge, wenn man mit etwa 10 Grm. Substanz operirt, mehrere Centimeter erreichen kann. Bei der Analyse ergab diese Substanz die folgenden Resultate :

Kohlenstoff	24,42
Wasserstoff	5,09
Chlor	12,12
Platin	32,46.

Diese Zahlen stimmen, wie man sieht, zu der vorhergehenden Formel und stellen auf das Bestimmteste die Isomerie dieses Salzes mit dem vorbesprochenen bernsteingelben Salze fest.

Die Arsine verhalten sich also, wie aus den so eben mitgetheilten Thatsachen hervorgeht, gegen Platinchlorid in derselben Weise wie die Phosphine.

Das weifse und das gelbe Salz, deren Bildung in dem Vorstehenden angegeben wurde, wirken auf die alkoholischen Lösungen von Bromkalium, Jodkalium und essigsaurem Kali in derselben Weise ein, wie die ihnen analogen phosphorhaltigen Verbindungen. Jene Salze verhalten sich von den durch wechselseitige Einwirkung zwischen dem Platinchlorid und dem Triäthylphosphin entstehenden darin verschieden, dafs die gelbe Varietät sich in die weifse nicht unter den Umständen umzuwandeln scheint, unter welchen sich diese Umwandlung für die Verbindungen der Phosphorreihe bewirken läfst.

Das gelbe und das weifse Salz vereinigen sich mit dem Triäthylphosphin unter Bildung der dem Reiset'schen Salze entsprechenden Verbindung $[As(C_4H_5)_3]_2$, PtCl.

Einwirkung des Palladiumchlorürs auf das Triäthylarsin. — Das Palladiumchlorür verhält sich gegen das Triäthylarsin in derselben Weise wie gegen das Triäthylphosphin. Die bei der Einwirkung dieser Körper sich zeigenden Erscheinungen sind genau dieselben, und wir würden gewissermafsen nur zu wiederholen haben, was wir in unserer zweiten Mittheilung angegeben haben.

Das bei der wechselseitigen Einwirkung zwischen diesen Körpern resultirende Product bildet schöne Prismen von gelber, schwach in Orange ziehender Farbe, beträchtlicher Gröfse und vollkommener Durchsichtigkeit, welche mit denen der von dem Triäthylphosphin gebildeten Verbindung isomorph

sind. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $As(C_4H_5)_3$, PdCl ausgedrückt.

Einwirkung des Goldchlorids auf das Triäthylarsin. — Eine alkoholische Lösung von Goldchlorid erwärmt sich, wenn man Triäthylarsin tropfenweise zusetzt, und entfärbt sich bald. Es ist wichtig, dafs man die Temperaturerhöhung vermeide. Würde man nämlich diese Vorsicht vernachlässigen, so könnte ein Theil des Goldes sich metallisch ausscheiden, und dann wäre die Operation verfehlt. Filtrirt man die farblose Flüssigkeit und überläfst sie dem freiwilligen Verdunsten, so scheiden sich prächtige, ganz farblose Prismen aus, welche den von dem Triäthylphosphin gelieferten ganz ähnlich sind, aber gröfser erhalten werden und stärkeren Glanz besitzen. Diese Verbindung, deren Eigenschaften wir hier nicht weiter beschreiben, hat eine mit der der phosphorhaltigen Verbindung ganz analoge Zusammensetzung, nämlich die durch die Formel $As(C_4H_5)_3$, Au_2Cl ausgedrückte :

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	18,12	18,26
H_{15}	15	3,78	3,90
As	75	18,87	—
Au_2	200	50,31	50,12
Cl	35,5	8,92	9,09
	397,5	100,00.	

Das Triäthylarsin verhält sich also, wie aus den hier mitgetheilten Thatsachen hervorgeht, in derselben Weise wie das Triäthylphosphin, welches Resultat man auf Grund der so durchgreifenden Analogieen, die für diese Verbindungen beobachtet worden sind, erwarten konnte.

Einige Versuche, welche wir mit dem Triäthylstibin angestellt haben, scheinen zu derselben Schlufsfolgerung zu führen.

Untersuchungen über die Stellung der Wasserstoffatome im Benzol;

von *H. Hübner* und *Julius Alsberg*.

In der nachfolgenden Abhandlung theilen wir den ersten Theil einer Untersuchung über die Stellung der Wasserstoffatome im Benzol und in ähnlichen Kohlenwasserstoffen mit.

Es wird sich herausstellen, dafs diese Wasserstoffatome im Benzol gleichartig gestellt erscheinen. Der Nachweis dieser Erscheinung beruht darauf, dafs wir bei Vertretung verschiedener Wasserstoffatome im Benzol durch denselben Bestandtheil keine verschiedenen Verbindungen erhielten.

Dieser Beweis ist natürlich ein negativer und gewinnt daher um so mehr an Beweiskraft, je mehr Beispiele beigebracht werden.

Wir haben darum nicht nur durch Vertretung verschiedener Wasserstoffatome im Benzol durch die Amidogruppe *Anilin* dargestellt, sondern auch das bekannte *Benzolsulfhydrat* auf dem neuen, hier benutzten Umweg gebildet.

Ferner beabsichtigen wir, im Anschlufs an eine Untersuchung über die Bildung isomerer Sulfotoluolsäuren aus Bromtoluolsulfosäuren, auch noch die aus den Bromsulfobenzolen entstehenden Benzolsulfosäuren zu untersuchen.

Bisher ist es in weitaus den meisten Fällen nicht gelungen, aus dem Benzol isomere Verbindungen darzustellen, die auf eine *un*gleiche Stellung der Wasserstoffatome im Benzol schliefsen liefsen. Nur einzelne derartige Fälle sind bekannt geworden; diese sind aber zu wenig allseitig untersucht, um hinreichend beweisend zu sein.

Sicher begründet erscheint nur die Beobachtung von Otto und Ostrop (diese Annalen CXLI, 98), die später

von Jungfleisch (Zeitschrift für Chemie, N. F., I, 672; II, 221 und IV, 484) bestätigt worden ist, dafs es nämlich *zwei* Pentachlorbenzole giebt. Wenn aber die Wasserstoffatome im Benzol ganz gleich gestellt sind, so dürfte nur Eine Art dieser Verbindung möglich sein.

Um diese Beobachtung mit den jetzigen Ansichten in Einklang zu bringen, hat schon Otto (Zeitschrift für Chemie, N. F., VI, 34) darauf hingewiesen, dafs diesen Pentachlorbenzolen nicht dasselbe Atomgewicht zukommen möge.

Man könnte sich denken, dafs, ähnlich wie sich Benzol mit Chlor, oder Bromnaphtalin mit Pikrinsäure (Wichelhaus, Zeitschrift für Chemie V, 542) vereinigen, sich auch zwei Atome Pentachlorbenzol verbinden könnten. Vielleicht ist es auch gestattet, die eine Verbindung als $(C_6Cl_5)_2$ zu betrachten, entstanden aus Benzolchlorkohlenstoff C_6Cl_6 und Kali?

Nach diesen Betrachtungen könnte es fast überflüssig erscheinen, die nachfolgenden Untersuchungen wesentlich aus dem oben angeführten Gesichtspunkt anzustellen, da die längst bekannten Thatsachen, wie gesagt, sich der Annahme gleichgestellter Wasserstoffatome im Benzol so gut anschliefsen, dafs dieser Umstand vielen Chemikern als Beweis für jene Annahme genügt. Wir glauben aber, je mehr die Chemie zur Physik der Atome als solcher, als Einheiten *), wird und

---

*) Bei der jetzt allgemein angenommenen Ansicht, dafs die Chemie zur Physik sich wie ein Theil zum Ganzen verhalte, scheint es vielfach Bedürfnifs zu sein, sich über die Grenzen der Chemie klar zu werden, und doch erinnere ich mich nicht, eine kurze Fassung des Begriffes Chemie mit Rücksicht hierauf gelesen zu haben.

Mir scheint folgender Ausdruck recht genügend zu sein : *Die Chemie ist der Theil der Molecularphysik, welcher von der gegenseitigen Anziehung der Atome als Einheiten handelt.*

Während sonst in der Molecularphysik Kräftesummen aus einer beliebigen Anzahl, durch beliebige Umstände zu einer Ein-

eine Theorie zu entwickeln sucht, die nicht nur Anspruch auf eine übersichtliche Anordnung der gefundenen Thatsachen macht, um so mehr bedürfen so weittragende Annahmen allseitiger Begründung.

Der Weg, der hier eingeschlagen wurde, um Gruppen an die Stelle verschiedener Wasserstoffatome im Benzol einzuführen, ist folgender.

Der eine von uns stellte früher, um zu isomeren Amidobenzoësäuren zu gelangen, zunächst Brombenzoësäure dar, nitrirte und amidirte diese und ersetzte endlich das Brom durch Wasserstoff. Derselbe ging dabei von der Voraussetzung aus, das Brom werde vermöge seiner sauren Eigenschaften dieselbe Stelle einnehmen, wie die gleichartige Nitrogruppe, und so würde die Nitro- und später die Amidogruppe gezwungen werden, in der Bromnitrobenzoësäure und ihren Abkömmlingen eine andere Stelle als in der Nitrobenzoësäure einzunehmen.

Genau in derselben Weise wurde hier mit dem Brombenzol verfahren.

Nach dem Gesagten ist ersichtlich, dafs bei gleicher Stellung der Wasserstoffatome im Benzol aus dem Benzol sowohl wie aus dem Brombenzol stets nur dieselben Verbindungen durch Vertretung irgend eines der sechs Wasserstoffatome des Benzols durch gleiche Stoffe entstehen müssen; im anderen Fall aber, bei ungleicher Stellung der Wasser-

---

heit zusammengehaltener Atome, gemeinsam auf andere eben so vereint bleibende Atommassen wirken (Capillarität u. s. w.) oder Atome die Zwischenräume zwischen anderen Atomen ausfüllen und dabei in der eben angeführten Art gehalten werden (Lösung) u. s. w., wirkt bei den chemischen Erscheinungen ein *einzelnes* Atom auf ein oder mehrere ihm gleiche oder ungleiche Atome anziehend.

Hübner.

stoffatome, könnte man die Bildung ungleicher isomerer Benzolabkömmlinge erwarten.

Der Versuch zeigt, dafs der erste Fall eintritt, also die Wasserstoffatome im Benzol wirklich gleichartig stehen.

I. Anilin aus den Bromnitrobenzolen.

Bei 154° siedendes Monobrombenzol wurde in kleiner Menge zu gut abgekühlter rauchender Salpetersäure getröpfelt, bis das Ganze zu einem Krystallbrei gestanden war. Die Masse wurde in Wasser geschüttet und bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Unter diesen Umständen bilden sich zwei isomere Nitroverbindungen gleichzeitig, von denen die eine schon lange bekannt ist. Wir werden dieselben in der Folge mit α- und γ-Bromnitrobenzol bezeichnen und dem entsprechend ihre Abkömmlinge.

α-Monobromnitrobenzol, α-$C_6H_4Br(NO_2)$. — Die auf die eben beschriebene Weise erhaltene Krystallmasse wurde in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich kurze Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 125° zeigten. Die Verbindung ist in heifsem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Da dieselbe in ihren Eigenschaften mit der schon bekannten Bromnitroverbindung übereinstimmte, so konnte eine nähere Untersuchung derselben unterbleiben *).

α-Bromamidobenzol, $C_6H_4Br(NH_2)$. — Um die Nitro- in die Amidoverbindung überzuführen, wurde erstere in kleinen Mengen in einen geräumigen Kolben, in dem schon vorher

---

*) Couper, diese Annalen CIV, 225. Derselbe giebt an, dafs er durch Nitrirung des Monobrombenzols unter 90° schmelzende Krystalle erhalten habe. Dieselben waren offenbar ein Gemenge der zwei isomeren Nitroverbindungen. Peter Griefs, Journ. of Chem. Soc. V, 84.

die nöthige Menge Zinn mit concentrirter Salzsäure erhitzt wurde, eingetragen, und die jedesmalige heftige Einwirkung abgewartet :

$$C_6H_4Br(NO_2) + 6H = C_6H_4Br(NH_2) + 2H_2O.$$

Verfährt man auf diese Weise, so hat man keinen Verlust zu befürchten, während, wenn man die Nitroverbindung auf einmal zusetzt, so viel Wärme entwickelt wird, dafs ein grofser Theil der Basis mit den Säuredämpfen fortgeführt wird. Nach beendigter Wirkung wurde das entstandene salzsaure Salz mit Natronlauge zersetzt, und die freie Basis mit Wasser aus einer kupfernen Blase abdestillirt.

Die Basis ist sehr leicht löslich in Alkohol und krystallisirt in glänzenden, sehr schön ausgebildeten Octaëdern, die in Wasser unlöslich sind und bei 63 bis 64,5° schmelzen. Sie ist identisch mit dem schon seit lange bekannten Monobromanilin *).

Da wir das schwefelsaure Salz zur Vergleichung mit einem isomeren Salze brauchten, so wurde dasselbe einer Analyse unterworfen.

Schwefelsaures α-Bromanilin, $2(C_6H_4BrNH_2)H_2SO_4$. — Es bildet aus Wasser krystallisirt zarte breite, fächerförmig verbundene Nadeln, die schwach gelblich gefärbt und in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0,3231 Grm. des einmal aus Wasser umkrystallisirten, einen Tag über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,1751 $BaSO_4$ = 0,0250 S.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_6H_4BrNH_2)H_2O_4$	410	—	—
S	32	7,46	7,75
	412.		

Bromnitroamidobenzol, $C_6H_3Br(NO_2)(NH_2)$. — Bei zwei verschiedenen Darstellungen des α-$C_6H_4Br(NH_2)$ erhielten wir,

*) Hofmann, diese Annalen LIII, 42.

nachdem der gröſste Theil der octaëdrischen Basis herauskrystallisirt war, breite platte Nadeln, die bei 70° schmolzen. Die Analysen dieser Nadeln deuten auf die Formel $C_6H_3Br(NO_2)(NH_2)$ hin. Der Ueberschuſs an Kohlenstoff, welchen wir stets erhielten, kann wohl nur durch eine Verunreinigung mit Bromanilin erklärt werden. Die Verbindung ist in Alkohol auſserordentlich leicht löslich; aus wässerigem Alkohol, in dem sie sich schwieriger löst, krystallisirt sie in farblosen langen zarten Nadeln.

Zu der ersten Analyse war die Verbindung aus Alkohol, zu der zweiten und dritten aus ganz verdünntem Weingeist krystallisirt und stets über Schwefelsäure getrocknet worden.

I. 0,2340 Grm. gaben 0,2915 CO_2 und 0,0628 H_2O; entsprechend 0,0795 C und 0,0069 H.

II. 0,2129 Grm. gaben 0,2723 CO_2 und 0,0548 H_2O; entsprechend 0,0742 C und 0,0060 H.

III. 0,1246 Grm. gaben 0,1572 CO_2 und 0,0300 H_2O; entsprechend 0,0429 C und 0,0033 H.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	72	33,17	33,97	34,89	34,43
H_5	5	2,76	2,94	2,91	2,65
Br	80	—	—	—	—
N_2O_2	60	—	—	—	—
	217.				

Wir geben diese Zahlen nur als Stütze für spätere Untersuchungen, da uns keine zur Untersuchung genügende Menge der Verbindung zu Verfügung steht.

Darstellung von Anilin aus dem α-Bromanilin. — Als nach sechstägigem Kochen mit Natriumamalgam die in wenig Alkohol gelöste Basis ganz unverändert geblieben war, wurde metallisches Natrium in kleinen Stücken hinzugegeben, und unter häufigem Umschütteln die Masse am umgekehrten Liebig'schen Kühler zwei Tage lang gelinde erwärmt. Später haben wir gefunden, daſs die Entbromung derartiger Ver-

bindungen am Besten gelingt, wenn man die alkoholische Lösung derselben Wochen lang ohne besondere Erwärmung mit Natriumamalgam stehen läfst und möglichst oft kräftig umschüttelt.

Der Angabe, dafs Monobromanilin durch Natriumamalgam leicht in Anilin übergeführt wird, müssen wir ganz entschieden widersprechen. Dieser Irrthum mag daher rühren, dafs man allerdings durch Behandeln des α-Bromanilin mit Natriumamalgam ziemlich viel einer Flüssigkeit erhält, die dem Anscheine nach Anilin ist; aber dem ist nicht so. Eine kleine Menge Anilin hat nämlich die Eigenschaft, eine grofse Menge gebromter Basis flüssig zu erhalten, daher die erwähnte Flüssigkeit aus viel Bromanilin und sehr wenig Anilin besteht.

Alle anderen gebräuchlichen Entbromungsmittel, als Zinn und Salzsäure, Zink und Schwefelsäure u. s. w. erwiesen sich als vollkommen wirkungslos. Diese Basis zeigt deutlich, wie fest die Salzbilder im Benzol gebunden sind. — Selbst metallisches Natrium hatte nach zweitägiger Einwirkung nur die geringere Menge des α-Bromanilins entbromt. Indessen hatte sich so viel Anilin gebildet, um eine Untersuchung damit anstellen zu können. Das Anilin wurde aus der stark alkalischen Flüssigkeit dadurch gewonnen, dafs dieselbe mit viel Wasser verdünnt und abdestillirt wurde. Sobald mit den Wasserdämpfen festes Bromanilin überging, wurde die Destillation unterbrochen. Das Anilin wurde mit Kalihydrat entwässert, wobei sich noch reichlich gebromte Basis, die in dem Anilin gelöst war, abschied, und fractionirt. Der gröfste Theil ging farblos bei 180 bis 182° über, hatte also den Siedepunkt des Anilins. Er wurde durch Uebergiefsen mit Chloracetyl in die Acetverbindung verwandelt. Dieselbe wurde in Wasser gelöst und um etwa gebildetes salzsaures Salz zu zersetzen ammoniakalisch gemacht. Das Acetanilid krystallisirte aus Wasser in farblosen Blättern, und ist in

heifsem Wasser leicht, in kaltem schwieriger löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 111,5 bis 112,5°.

0,3078 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,7956 CO_2 und 0,1878 H_2O, entsprechend 0,2169 C und 0,0208 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	71,11	70,47
H_9	9	6,66	6,75
NO	30	—	—
	135.		

Untersuchung des Acetanilids aus reinem Nitrobenzol. — Um zu entscheiden, ob das so erhaltene Acetanilid identisch wäre mit dem schon lange bekannten, dessen Schmelzpunkt bei 106° liegen soll, während wir für diese Verbindung denselben bei 111,5 bis 112,5° fanden, wurde bei 80,5° siedendes Benzol unter mäfsiger Abkühlung vermittelst einer Tröpfelhaarröhre durch rauchende Salpetersäure nitrirt. Die Umsetzung verläuft so ganz glatt und ruhig. Das Nitrobenzol wurde mit Wasser gut gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und über kohlensaures Kali, um die letzten Spuren von Salpetersäure fortzunehmen, destillirt. Es ging fast die ganze Flüssigkeit bei 204 bis 206° (corr.) über, und es blieb nur ein kleiner Rückstand einer theerigen Masse im Destillationsgefäfse zurück. Das Nitrobenzol wurde mit Zinn und Salzsäure amidirt, die Basis mit Natronlauge frei gemacht und mit Wasserdämpfen abdestillirt. Nach dem Entwässern mit Kalihydrat siedete das Anilin bei 178 bis 180°. Der bei 178 bis 179° übergegangene Theil wurde in die Acetverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisirte aus siedendem Wasser in schneeweifsen grofsen Blättern, die bei 111,5 bis 112,5° schmolzen. Ihr Schmelzpunkt stimmt also genau mit dem früher gefundenen überein *).

*) Inzwischen ist diefs auch von anderer Seite bestätigt worden; vgl. Merz und Weith, Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin, 1869, 433.

Um jeden Zweifel zu beseitigen, wurde die Verbindung analysirt :

I. 0,2846 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,7347 CO_2 und 0,1702 H_2O, entsprechend 0,2004 C und 0,0189 H.

II. 0,2808 Grm. derselben Verbindung gaben 25 CC. Stickgas bei + 9° und 749 MM. Druck = 23,5808 CC. Stickgas bei 0° und 760 MM. Druck, entsprechend 0,029618 Grm. N.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_8	96	71,11	70,42	—
H_9	9	6,66	6,64	—
N	14	10,37	—	10,54
O	16	—	—	—
	135.			

Aus dem α-Bromanilin erhält man also dasselbe Anilin wie aus dem Nitrobenzol, da sowohl der Siedepunkt des auf verschiedene Art dargestellten Anilins, als auch der Schmelzpunkt seiner Acetverbindung genau übereinstimmen und bei diesen einfachen Verbindungen wohl vorauszusetzen ist, dafs sie sonst nicht gleichen Schmelz- und Siedepunkt zeigen würden.

γ-Bromnitrobenzol, $C_6H_4Br(NO_2)$. — Aus den Mutterlaugen der oben beschriebenen Nitroverbindung krystallisirte eine in Alkohol viel leichter lösliche Verbindung in über zolllangen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 37° liegt. Sie gab folgende Zahlen bei der Verbrennung.

I. 0,4280 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben bei der Verbrennung mit feinem und gekörntem Kupferoxyd 0,5617 CO_2 und 0,0765 H_2O, entsprechend 0,1677 C und 0,0085 H.

II. 0,3573 Grm. derselben Verbindung gaben mit Aetzkalk geglüht 0,3351 AgBr = 0,1426 Br.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_6	72	35,64	35,79	—
H_4	4	1,98	2,03	—
Br	80	39,60	—	39,91
NO_2	46	—	—	—
	202.			

Es kommt also der Verbindung die Formel $C_6H_4Br(NO_2)$ zu. Dieselbe ist daher ein zweites Bromnitrobenzol.

γ-Bromamidobenzol, γ-$C_6H_4Br(NH_2)$. — Das γ-Bromnitrobenzol wurde mit Zinn und Salzsäure amidirt, indem allmälig zu der Wasserstoffentwickelung die Nitroverbindung hinzugefügt wurde. In dieser Weise ausgeführt verläuft die Umwandlung ohne jegliche Heftigkeit. Beim Erkalten schied sich das gebildete salzsaure Salz in weifsen Blättern ab, aus welchen mit Natronlauge die Basis in Freiheit gesetzt und mit sehr viel Wasser überdestillirt wurde. Sie ging als hellgelb gefärbte Flüssigkeit über. Da die Verbindung für rein gehalten wurde, untersuchten wir folgende Salze derselben.

Salzsaures Salz. — Es krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten tafelförmigen Krystallen, die dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen. Eine Analyse konnte nicht von diesem Salz ausgeführt werden, da es schon beim Liegen über Schwefelsäure Salzsäure abgab, was sich beim Auflösen in Wasser daran zeigte, dafs sich ein Theil der freien Basis in öligen Tropfen abschied.

Schwefelsaures γ-Bromanilin, 3 $(C_6H_4Br[NH_2])$ 2 (H_2SO_4). — Das Salz krystallisirt leicht aus Wasser in langen spröden Nadeln, die nach dem Trocknen schönen Seidenglanz zeigen.

I. 0,8743 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,5652 $BaSO_4$, entsprechend 0,0775 S.

II. 0,3972 Grm. derselben Verbindung gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 0,4317 CO_2 und 0,1345 H_2O, entsprechend 0,1177 C und 0,0149 H.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{18}	216	30,33	29,97	—
H_{22}	22	3,09	3,79	—
Br_3	240	—	—	—
N_3	42	—	—	—
O_8	128	—	—	—
S_2	64	8,98	—	8,87
	712.			

Die ungewöhnliche Formel 3 $C_6H_4Br[NH_2]$) 2 (H_2SO_4) bestimmte uns, die Base aus dem salzsauren Salze zum Zwecke der Reinigung mit Natronlauge abzuscheiden. Sie wurde dann wiederholt mit Wasser gewaschen und mit Wasserdämpfen abdestillirt. Zuerst ging eine farblose Flüssigkeit über und dann eine feste Verbindung, die schon im Kühlrohre erstarrte. Dasselbe wiederholte sich bei der Destillation der entwässerten Flüssigkeit aus einer Kugelretorte. Wir bemerken jedoch, dafs wir diese feste Verbindung nur bei *einer* Darstellung erhalten haben. Als später ganz reine Nitroverbindung angewandt wurde, konnte sie nicht wieder beobachtet werden.

Diese feste Verbindung krystallisirte aus Alkohol in farblosen langen Nadeln, die den Schmelzpunkt 62 bis 65° hatten. Bei der Analyse trat leider Verlust an Kohlensäure ein. Wir führen die Bestimmung gleichwohl an, da der Verlust nur sehr unbedeutend sein konnte.

0,1891 Grm. der mit Aether gewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,2797 CO_2 und 0,0615 H_2O, entsprechend 0,0762 C und 0,0068 H.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	41,86	40,29
H_6	6	3,48	3,59
NBr	94	—	—
	172.		

Diese Verbindung scheint eine dritte isomere Basis $C_6H_4Br.NH_2$ zu sein, von der leider zu wenig vorhanden war, um sie näher untersuchen zu können. Wir wollen hier bemerken, dafs Mills *) angiebt, α-Bromanilin krystallisire zuweilen in Nadeln. Wir haben diefs nie beobachten können, obwohl häufig Krystallisationsversuche mit α-Bromanilin angestellt wurden. Vielmehr scheint es wahrscheinlicher, dafs jene Nadeln diefs hier beiläufig erwähnte dritte Bromanilin waren.

Nachdem der flüssige Theil der Basis so gereinigt war, wurde er in das schwefelsaure Salz übergeführt. Dasselbe krystallisirte aus Wasser in weifsen Nadeln. Zur Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure getrocknet.

0,1826 Grm. gaben 0,1210 $BaSO_4$, entsprechend 0,01658 S.

Die ungewöhnliche Formel $3(C_6H_4Br[NH_2])\ 2(H_2SO_4)$ verlangt 8,98 pC. S; gefunden 9,08 pC.

Das vorher beschriebene schwefelsaure Salz mit derselben Zusammensetzung, welches auch ein ganz gleichartiges Aussehen hatte, war somit höchst wahrscheinlich rein, zumal da das eben beschriebene dritte Bromanilin nur in sehr kleiner Menge in der Flüssigkeit enthalten war.

Da das γ-Bromanilin nicht an einem unveränderlichen Siedepunkt als rein erkannt werden konnte, wurde dasselbe verbrannt. Wir benutzten dazu einen farblos bei etwa 225° übergegangenen Theil. Der Siedepunkt konnte nicht genau bestimmt werden, da sich der Körper bei jeder Destillation unter Violettfärbung des in der Retorte zurückbleibenden Theiles zersetzte. Zwei sorgfältig ausgeführte Verbrennungen ergaben den Kohlenstoffgehalt übereinstimmend um $2^1/_2$ pC. zu hoch. Wir dachten deshalb, die Basis vielleicht durch starke Abkühlung von der anhängenden Verunreinigung

*) Diese Annalen CXXI, 281.

trennen zu können. In der That erstarrte sie in einer Mischung von Kochsalz und Schnee sofort zu Nadeln, die rasch zwischen Fliefspapier von anhaftendem Oele abgeprefst und dann in Alkohol gelöst wurden. Die Lösung schied in der Kälte Nadeln ab, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure ganz farblos und stark glänzend waren. Einmal erstarrt und getrocknet, halten sie sich vollkommen unverändert bei Zimmerwärme. Sie schmelzen bei 31°. Die Base ist in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser aber unlöslich. Die Analyse zeigte, dafs sie reines Bromanilin war.

0,2374 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,3627 CO_2 und 0,0814 H_2O, entsprechend 0,0989 C und 0,0090 H.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	41,86	42,08
H_6	6	3,48	3,79
Br	80	—	—
N	14	—	—
	172.		

Zur Prüfung der früher ausgeführten Salzanalysen wurde aus der reinen krystallisirten Basis das schwefelsaure Salz dargestellt. Es schied sich aus Wasser in zolllangen, sehr spröden Nadeln ab, die sich am Lichte schwach violett färbten. — Das Salz wurde einen Tag über Schwefelsäure getrocknet.

0,5083 Grm. gaben 0,3446 $BaSO_4$, entsprechend 0,0473 S.

Die Formel 3 $(C_6H_4Br[NH_2])$ 2 (H_2SO_4) verlangt 8,98 pC. S; gefunden wurden 9,30 pC.

Aus drei Bestimmungen von Salzmengen verschiedener Darstellungen geht demnach hervor, dafs die früher untersuchten Salze rein waren.

Man könnte diefs Salz für ein basisches Salz halten, wenn man den Grundsatz anerkennt, dafs eine zweibasische Säure und eine zweibasische Basis sich vorherrschend so binden,

dafs die Werthigkeiten beider Bestandtheile sich gegen lauter verschiedene Atome sättigen, wie diefs Kekulé (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, 1869, 652) zuerst ausgesprochen hat. Man käme zu der Formel : $C_6H_4BrNH_2 \left\langle \begin{array}{l} HO \cdot SO_2 \cdot OH = NH_2C_6H_4Br \\ HO \cdot SO_2 \cdot OH = NH_2C_6H_4Br \end{array} \right.$; ob eine solche Formel zulässig ist, müssen neue Versuche entscheiden. Jedenfalls ist es bemerkenswerth, dafs α- und γ-Bromanilin unter gleichen Bedingungen verschiedene schwefelsaure Salze geben. — Ein neutrales schwefelsaures Salz so darzustellen, dafs man mit dem eben beschriebenen die berechnete Menge Basis in Wasser erhitzt, mifslang. Auch war diefs vorauszusehen, da schon beim längeren Liegen an der Luft, wie sich später zeigte, das saure Salz Basis verlor, und sich beim Auflösen desselben in Wasser ölige Tropfen der freien Basis abschieden.

Salpetersaures γ-Bromanilin, $(C_6H_4Br[NH_2])NO_3H$. — Es bildet aus Wasser krystallisirt grofse flache vierseitige Tafeln von morgenrother Farbe. Gegen Licht ist die Verbindung sehr empfindlich; an der Luft verharzt sie rasch.

0,4384 Grm. wurden mit Fliefspapier rasch abgeprefst und drei Stunden lang über Schwefelsäure getrocknet. Sie gaben, in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam erst in der Kälte, dann mehrere Tage bei gelinder Wärme am umgekehrten Liebig'schen Kühler, zusammen drei Wochen, behandelt, nach Uebersättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Salpetersäure, Filtriren und Fällen mit salpetersaurem Silber 0,3548 AgBr, entsprechend 0,1509 Br.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_7N_2O_3$	155	—	—
Br	80	34,04	34,42
	235.		

Es kommt also dem salpetersauren Salze die Formel $(C_6H_4Br[NH_2])NO_3H$ zu.

Ueberführung des γ-Bromanilins in Anilin. — Nach mehreren vergeblichen Versuchen, durch blofses mehrtägiges Erhitzen mit metallischem Natrium oder Natriumamalgam das Brom aus dem γ-Bromanilin herauszunehmen, wobei stets der gröfste Theil unangegriffen blieb, wurde die Basis in wenig Alkohol gelöst, in eine starke Flasche mit so viel Natriumamalgam zusammengestellt, dafs dasselbe aus der Flüssigkeit noch herausragte, und unter häufigem kräftigem Umschütteln über einen Monat stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser stark verdünnt und abdestillirt. Der zuerst übergehende Alkohol, der, wie wir schon früher gefunden hatten, stets am Wenigsten von der noch etwa unzersetzt gebromten Basis enthält, wurde auf dem Wasserbade mit Schwefelsäure eingedampft, und das schwefelsaure Salz aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisirt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildete es weifse atlasglänzende blätterige Massen, die genau dasselbe Aussehen hatten wie das schwefelsaure Salz, welches bei der nämlichen Gelegenheit aus dem α-Bromanilin nach der Entbromung erhalten wurde. Das Salz zeigte folgenden Schwefelgehalt :

I. 0,3938 Grm. gaben 0,3262 $BaSO_4$, entsprechend 0,0448 S.

II. 0,4134 Grm. gaben 0,3405 $BaSO_4$, entsprechend 0,0467 S.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$2\,(C_6H_4NH_2)H_2O_4$	252	—	—	—
S	32	11,26	11,12	11,29
	284.			

Das nach dem Abdestilliren des Alkohols mit den Wasserdämpfen übergehende Oel erstarrte in einer Kältemischung nicht. Es siedete bei 180 bis 185°, zeigte also für die kleine Menge von etwa einem Gramm, die wir unter Händen hatten, hinlänglich genau den Siedepunkt des Anilins.

Diefs Anilin wurde vermittelst Chloracetyl in Acetanilid übergeführt, das aus Wasser krystallisirt den Schmelzpunkt

109° zeigte, also nur 3 Grade niedriger schmolz als das früher dargestellte. Um ganz sicher zu sein, wurde eine kleine Menge zur genauen Feststellung des Schmelzpunktes zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Es bildeten sich dem Aussehen nach dieselben Blätter wie früher. Ihr Schmelzpunkt ergab sich jetzt als Mittel aus mehreren Bestimmungen zu 111,5 bis 112,5°, lag also genau bei den früher sorgfältig bestimmten Graden. Diese Acetverbindung zeigte dasselbe Löslichkeitsverhältnifs in Wasser, wie wir es auch früher beobachtet hatten. Sie war in heifsem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwierig löslich.

Da die Menge, über die wir verfügten, und die bei 109° schmolz, zu gering war, um sie umkrystallisiren zu können, so unterwarfen wir sie sogleich der Analyse, da es hier nur darauf ankam, zu bestätigen, dafs die Verbindung die Formel des Acetanilids besitzt.

I. 0,1870 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,4834 CO_2 und 0,1176 H_2O, entsprechend 0,1318 C und 0,0130 H.

II. 0,1914 Grm. einer einmal aus Wasser umkrystallisirten und bei 110° schmelzenden Menge gaben über Schwefelsäure einen Tag getrocknet 0,4958 CO_2 und 0,1228 H_2O, entsprechend 0,1352 C und 0,0136 H.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
C_8	96	71,11	70,48	70,63
H_9	9	6,66	6,95	7,10
N	14	—	—	—
O	16	—	—	—
	135.			

Das γ-Bromanilin liefert also entbromt ebenfalls gewöhnliches Anilin.

Wir bemerken noch, dafs Peter Griefs *) aus dem Perbromid des Diazonitrobenzols durch Kochen mit Alkohol

*) Journ. of Chem. Soc. V; 1867.

ein β-$C_6H_4Br.(NO_2)$ dargestellt hat. Dasselbe krystallisirt nach ihm in gelblich gefärbten Prismen, zuweilen in Tafeln und schmilzt bei 50°. Hieraus hat er das β-$C_6H_4Br(NH_2)$ erhalten, eine noch bei Winterkälte flüssige Verbindung. Vielleicht ist die kleine Menge jenes dritten in Nadeln krystallisirenden Bromanilins, das wir oben beschrieben haben, hiermit identisch. Es stimmen allerdings die äufseren Merkmale dieser Verbindung nicht überein; aber es kann Griefs wie uns gegangen sein: seine Verbindung war vielleicht durch eine geringe Menge einer Verbindung verunreinigt, die die Krystallisation selbst bei Abkühlung weit unter 0° verhinderte. Jedenfalls ist es unwahrscheinlich, dafs ein viertes isomeres Bromanilin vorhanden sein sollte; hierfür spricht eine grofse Anzahl von Beobachtungen, und nicht nur die Kekulé'sche Benzolformel, die freilich häufig über Gebühr buchstäblich genommen wird, indem die Gedanken dieser ausgezeichneten Anschauung mit einer ihrer bildlichen Darstellungen und den entlegensten Folgerungen, die sich aus den letzteren ergeben, verwechselt werden.

Der Uebersichtlichkeit halber stellen wir hierunter die drei wohluntersuchten Bromnitro- und Bromamidobenzole zusammen.

1. Reihe:	2. Reihe:	3. Reihe:
α-$C_6H_4Br(NO_2)$, gelbliche Prismen; Schmelzp. 125°.	β-$C_6H_4Br(NO_2)$, gelbliche Prismen oder Tafeln; Schmelzp. 50°.	γ-$C_6H_4Br(NO_2)$, gelbliche Nadeln; Schmelzp. 37°.
β-$C_6H_4Br(NH_2)$, Octaëder; Schmelzp. 68 bis 64,5°.	β-$C_6H_4Br(NH_2)$, Oel (Griefs).	γ-$C_6H_4Br(NH_2)$, weifse Nadeln; Schmelzp. 31°.

Zum Schlusse dieses Abschnittes soll noch ein Versuch erwähnt werden, der vielleicht, wenn derselbe weiter verfolgt und mit gröfseren Mengen ausgeführt wird, zu merkwürdigen Verbindungen führen kann. Bei der Destillation

von völlig reinem octaëdrischem Bromanilin färbte sich der Rückstand, wie diefs auch schon bei dem γ-$C_6H_4Br(NH_2)$ angegeben worden ist, tief blau. Diese Zersetzung konnte entweder blofs durch die Wärme, oder aber durch Spuren beigemengten Wassers herbeigeführt sein. Es wurde nun in einer böhmischen Glasröhre α-$C_6H_4Br(NH_2)$ mit Wasser etwa 12 Stunden auf 200° erhitzt. Das Bromanilin wurde hierdurch in diese blaue Verbindung umgewandelt. Das Wasser reagirte stark sauer und gab mit salpetersaurem Silber einen starken Niederschlag von Bromsilber. Die blaue Verbindung ist in Alkohol leicht mit prachtvoll blauer Farbe löslich, konnte aber bisher nur amorph erhalten werden. Von Säuren wird sie nicht angegriffen, eben so wenig von Alkalien. Durch frei werdenden Wasserstoff wird sie fast völlig entfärbt.

Die Menge, über die wir verfügten, reichte gerade zu einer Verbrennung aus. Sie wurde mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer ausgeführt. Die Verbindung war über Schwefelsäure getrocknet.

0,2316 Grm. gaben 0,4463 CO_2 und 0,0927 H_2O, entsprechend 0,1217 C, und 0,0103 H, entsprechend 52,53 pC. C und 4,44 pC. H.

Eine wahrscheinliche Formel läfst sich kaum aus diesen Zahlen berechnen. Man sieht nur so viel, dafs das Bromanilin durch Erhitzen mit Wasser in eine kohlenstoffreichere Verbindung übergeführt wird. — Schliefslich mufs noch bemerkt werden, dafs bei dieser Umwandlung basische Zwischenverbindungen entstehen, in die durch Wasserstoff im Entstehungszustande die blaue Verbindung überzugehen scheint.

II. *Ueberführung von Brombenzol in Benzolsulfhydrat.*

Zu diesem Zweck wurde Brombenzol in Brombenzolsulfochlorid und diefs in Brombenzolsulfhydrat übergeführt,

und dann in dieser Verbindung das Brom vermittelst Natriumamalgams durch Wasserstoff ersetzt. Das so gebildete Benzolsulfhydrat wurde mit dem von Vogt *) aus Benzolsulfochlorid dargestellten genau verglichen.

In schwach rauchende Schwefelsäure wurde Monobrombenzol unter mäfsiger Erwärmung eingetragen, und nachdem Lösung eingetreten war die Mischung in Wasser gegossen, mit rohem Aetzkalk bis zu einem kleinen Ueberschufs versetzt, und das Kalksalz vom gröfsten Theile des Gypses durch wiederholtes Ausziehen mit siedendem Wasser getrennt. Die Lösung wurde dann eingedampft, vom ausgeschiedenen Gypse abfiltrirt, mit kohlensaurem Natron genau ausgefällt, vom kohlensauren Kalk durch Filtration getrennt, und das Natronsalz auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne gebracht.

Brombenzolsulfochlorid, $C_6H_4BrSO_2Cl$. — Das vollkommen trockene Natronsalz wurde mit der berechneten Menge Phosphorchlorid in einem geräumigen Kolben schwach erwärmt, bis die Masse flüssig geworden war. Es entwickeln sich hierbei Ströme von Phosphoroxychlorid. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung :

$$C_6H_4BrSO_2ONa + PCl_5 = C_6H_4BrSO_2Cl + POCl_3 + NaCl.$$

Die nach dem Erkalten wieder fest gewordene Masse wurde in Wasser geschüttet, und das Chlorid durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser vom anhängenden Kochsalz befreit. Es bildet so eine graue Masse, die den eigenthümlichen Geruch aller dieser Chloride besitzt.

Es ist durch seine grofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Selbst in ganz kleinen Mengen krystallisirt es aus alkoholfreiem Aether in spiegelnden, säulenförmig ausgebildeten Krystallen, die zum triklinen Systeme gehören.

*) Vogt, diese Annalen CXIX, 142.

Ihre Form ist nach der Bezeichnungsweise von Naumann $\infty P, \frac{P}{2}, 0P$. Die Verbindung schmilzt bei 75 bis 76°. Die Krystalle hatten ein so gleichmäfsiges Aussehen und schmolzen so plötzlich, dafs wir es offenbar nur mit einer einzigen Verbindung zu thun hatten. Es ist auch bisher aus dem Brombenzol mit Schwefelsäure stets nur *eine* Sulfosäure erhalten worden, und kann aus ihr natürlich nur *ein* Chlorid entstehen *).

I. Schwefelbestimmung. Sie wurde durch Schmelzen mit 10 Theilen Aetznatron und 1 Theil salpetersaurem Natron ausgeführt. Die Verbindung war aus alkoholfreiem Aether krystallisirt und 2 Tage über Schwefelsäure getrocknet. 0,7705 Grm. gaben 0,7124 $BaSO_4$, entsprechend 0,0978 S.

II. Verbrennung derselben Verbindung mit chromsaurem Blei. 0,2243 Grm. gaben 0,2284 CO_2 und 0,0393 H_2O, entsprechend 0,0623 C und 0,0043 H.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_6	72	28,18	27,77	—
H_4	4	1,56	1,70	—
S	32	12,52	—	12,69
Br	80	—	—	—
O_2Cl	67,5	—	—	—
	255,5.			

Monobrombenzolsulfhydrat, C_6H_4BrSH. — Das Chlorid wurde in die Sulfhydratverbindung übergeführt, indem es mit concentrirter Salzsäure und der berechneten Menge Zinn einige Zeit schwach gekocht wurde. Die Umsetzung geht sehr leicht vor sich und verläuft bekanntlich nach der Gleichung :

$$C_6H_4BrSO_2Cl + 6H = C_6H_4BrSH + 2H_2O + HCl.$$

Hierbei tritt anfänglich eine lebhafte Blaufärbung der Flüssigkeit ein, die jedoch allmälig wieder verschwindet.

*) Garrick, on the Sulpho-Acids of Benzol; Dissertation, Göttingen 1869; S. 16.

Das Monobrombenzolsulfhydrat ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es ist in heifsem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt in schönen weifsen naphtalinähnlichen Blättern; in Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt bei 75° und besitzt den unangenehmen Geruch der Mercaptane.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt.

0,2180 Grm. gaben 0,3061 CO_2 und 0,0596 H_2O, entsprechend 0,0835 C und 0,0066 H.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	38,09	38,30
H_5	5	2,64	3,02
Br	80	—	—
S	32	—	—
	189.		

Das *Bleisalz*, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Brombenzolsulfhydrat mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei, bildet einen lebhaft gelben amorphen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Zwei sorgfältig ausgeführte Bleibestimmungen gaben einen für die Formel $(C_6H_4BrS)_2Pb$ um 6 bis 8 pC. zu niedrigen Bleigehalt. Es mufs diefs von einer Oxydation des Salzes an der Luft herrühren, wie denn auch das Brombenzolsulfhydrat sich an der Luft rasch umwandelt, worauf wir gleich zurückkommen werden. — *Quecksilberchlorid* erzeugt in der alkoholischen Lösung des Brombenzolsulfhydrats einen schweren weifsen, in Alkohol und Wasser völlig unlöslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen äufserst electrisch ist. — *Kupfervitriol* giebt einen amorphen, schmutzig gelben, und *salpetersaures Silber* einen dem vorigen sehr ähnlichen Niederschlag.

Monobrombenzoldisulfid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4BrS\\C_6H_4BrS\end{matrix}\right\}$. — Das Brombenzolsulfhydrat geht durch den Sauerstoff der Luft nach und nach

in das Disulfid über. Dieses Disulfid bildet ganz ähnliche Krystallblätter wie das Sulfhydrat, ist aber in Alkohol viel schwieriger löslich und giebt mit essigsaurem Blei natürlich keinen Niederschlag mehr. Es besitzt eben kein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom mehr. Sein Schmelzpunkt liegt bei 93,5°.

Es wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure mit chromsaurem Blei verbrannt.

0,2740 Grm. gaben 0,3805 CO_2 und 0,0557 H_2O, entsprechend 0,10377 C und 0,00619 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	38,29	37,87
H_8	8	2,13	2,26
Br_2	160	—	—
S_2	64	—	—
	376.		

Benzolsulfhydrat, C_6H_5SH. — Eben so schwer wie bei den gebromten Anilinen gelingt die Entbromung des Brombenzolsulfhydrats. Nach sechswöchentlichem Stehen mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung hatte sich keine merkliche Menge von Benzolsulfhydrat gebildet. Eine Brombestimmung im Brombenzolsulfhydrat, die mit Natriumamalgam zu machen versucht wurde, ergab nach einer gleichen Dauer von Zeit 8 pC. Brom, anstatt 42 pC.

Es wurde darauf das Mercaptan in alkoholischer Lösung etwa 3 Wochen mit überschüssigem Natriumamalgam am umgekehrten Liebig'schen Kühler schwach gekocht. Auf diese Weise wurde eine theilweise Entbromung erzielt. Zunächst wurde nach dieser Zeit der meiste Alkohol von dem gebildeten Natronsalze abdestillirt, darauf mit Wasser stark verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Es ging zuerst eine alkoholische Lösung des Mercaptans über, sodann mit den Wasserdämpfen dieses selbst als Flüssigkeit. Es wurde so lange destillirt, bis festes gebromtes Mercaptan

anfing überzugehen. Das Benzolsulfhydrat hat wie das Anilin die Eigenschaft, beträchtliche Mengen von gebromter Verbindung flüssig zu erhalten. Die im Anfange übergegangene alkoholische Lösung wurde mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen, das Bleisalz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und das Mercaptan mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Die erhaltene Verbindung wurde anhaltend fractionirt; sie siedete bei 166 bis 168° und bildete eine wasserhelle, leicht bewegliche, sehr stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Die Analyse ergab den Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig. Es wurde deshalb das krystallisirende Disulfid dargestellt.

Wir wandten hierbei eine Methode an, die für ähnliche Verbindungen eben so anwendbar sein möchte. Das Benzolsulfhydrat wurde in der berechneten Menge Natronlauge — dieselbe war aus Natrium bereitet — aufgelöst, was sehr leicht von Statten geht, und dann wurde die berechnete Menge Jod hinzugefügt, nach der Gleichung :

$$2\,C_6H_5SNa + 2\,J = \left.\begin{matrix}C_6H_5S\\C_6H_5S\end{matrix}\right\} + 2\,JNa.$$

Die Umsetzung verläuft äufserst leicht und ist ganz glatt. Namentlich bei gelindem Erwärmen verschwindet das Jod fast augenblicklich, und das Disulfid fällt als flockiger Niederschlag zu Boden. Derselbe wurde durch Waschen mit Wasser vom Jodnatrium befreit und in siedendem Alkohol, worin die Verbindung leicht löslich ist, gelöst *). Beim Erkalten schieden sich zarte weifse Nadeln ab von ähnlichem Geruche wie das Sulfhydrat; sie schmolzen bei 60 bis 61°.

---

*) Hierbei blieb ein geringer Theil zurück, und war dieser wahrscheinlich gebromtes Disulfid, welches in Alkohol sehr schwer löslich ist und den Verlust an Kohlenstoff bei der Analyse bedingt hatte.

I. Schwefelbestimmung : Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung wurde mit concentrirter Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° erhitzt. Bei diesem Wärmegrad scheint die Verbindung noch nicht zerstört zu werden. Erst nach eintägigem Erhitzen auf 200° war dieselbe völlig verschwunden. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein Strom Stickoxydgas. Der Röhreninhalt wurde dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit überschüssiger Soda im Platintiegel geschmolzen. Beim Abdampfen trat eine starke Rothfärbung der Flüssigkeit ein; das Schmelzen selbst ging ohne jegliche Verpuffung vor sich, obwohl verhältnißmäßig wenig Soda zugesetzt war. — 0,2438 Grm. gaben 0,5150 $BaSO_4$, entsprechend 0,0707 S.

II. Verbrennung der nämlichen Verbindung mit chromsaurem Blei : 0,1861 Grm. gaben 0,4472 CO_2 und 0,0798 H_2O, entsprechend 0,12196 C und 0,0089 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{12}	144	66,05	—	65,53
H_{10}	10	4,59	—	4,76
S_2	64	29,35	28,99	—
	218.			

Der Siedepunkt des Benzolsulfhydrats wird zu 166° angegeben *); wir fanden 166 bis 168°.

Das Disulfid krystallisirt nach Vogt **) in Nadeln und schmilzt bei 60°. Genau dasselbe fanden wir für das aus dem Brombenzolsulfhydrat erhaltene Disulfid. Hiernach kann es also keinem Zweifel unterliegen, daſs unsere Verbindung mit der aus dem Benzolsulfochlorid dargestellten völlig gleich ist.

Das Ergebniſs, zu dem diese Untersuchungen geführt haben, ist also kurz folgendes :

Nicht nur aus *einem* gebromten Anilin, sondern selbst aus verschiedenen erhält man dasselbe Anilin, welches auch

*) Vogt, diese Annalen CXIX, 142.

**) Daselbst CXIX, 148.

aus dem Nitrobenzol entsteht; und ferner giebt das gebromte Benzolsulfochlorid das nämliche Benzolsulfhydrat, welches ebenfalls aus dem Benzolsulfochlorid erhalten werden kann. Durch die Mannigfaltigkeit der Beispiele, die wir gewählt haben, ist es demnach höchst wahrscheinlich gemacht, wenn nicht bewiesen, dafs die Wasserstoffatome im Benzol, wie man angenommen hat, ganz gleichartig gelagert sind. Jedenfalls lassen diese Benzolwasserstoffatome bei ihrer Vertretung durch gleiche Bestandtheile nicht so erheblich verschiedene Verbindungen entstehen, wie nachweisbar ungleich gestellte Wasserstoffatome unter gleichen Verhältnissen liefern würden. Freilich können wir für die Gleichheit der entstandenen Aniline wesentlich nur die genau übereinstimmenden Acetverbindungen, besonders deren Schmelzpunkt aufführen. Diese Acetaniline sind aber auch sehr beweisend, da so sehr verschiedene Verbindungen, wie die untersuchten Bromamidobenzole, sonst stark verschiedene Abkömmlinge zu geben pflegen.

Göttingen, im Winter 1869/1870.

Ueber Paraphenylsulfid und Parasulfobenzin;

von *J. Stenhouse* *).

Als Phenylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S$, mehrere Male hinter einander durch eine eiserne, mit Nägeln gefüllte und bis zu schwachem Rothglühen erhitzte Röhre geleitet wurde, schied sich eine beträchtliche Menge einer kohligen Substanz aus und ein

*) Aus d. Proceedings of the Royal Society XVIII, 542 mitgetheilt.

Theil des Sulfids wurde zu einer isomeren Verbindung umgewandelt, für welche ich die Bezeichnung *Paraphenylsulfid* vorschlage.

Um diese Substanz aus dem dunkel gefärbten Destillate abzuscheiden, welches sich bei der so eben beschriebenen Art der Einwirkung der Hitze auf Phenylsulfid in der Vorlage ansammelte, wurde dasselbe in eine kupferne Retorte gebracht und destillirt. Das klare dunkelgelbe Oel wurde dann einige Stunden lang in einer Kältemischung erkaltet, wobei eine beträchtliche Menge einer weifsen krystallinischen Substanz sich in Klümpchen ausschied; diese wird von unverändert gebliebenem Phenylsulfid durch vollständiges Abtropfenlassen auf einem Vacuumfilter befreit. Sie kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in welchem sie ziemlich löslich ist, leicht gereinigt werden.

I. 0,197 Grm. gaben 0,557 CO_2 und 0,092 H_2O.

II. 0,166 Grm. gaben 0,473 CO_2 und 0,077 H_2O.

III. 0,200 Grm. gaben 0,254 $BaSO_4$.

IV. 0,218 Grm. gaben 0,276 $BaSO_4$.

Diese Resultate entsprechen der empirischen Formel $C_{12}H_{10}S$:

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{12}	144	77,41	77,13	77,73	—	—
H_{10}	10	5,38	5,19	5,15	—	—
S	32	17,21	—	—	17,43	17,37
	186	100,00.				

Das Paraphenylsulfid krystallisirt aus Alkohol in kleinen weifsen Nadeln, welche bei 94° C. schmelzen; es kann bei sehr hoher Temperatur überdestillirt werden. Es ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol.

Parasulfobenzin. — Bei mehrstündigem Digeriren des Paraphenylsulfids mit verdünnter Schwefelsäure und saurem

chromsaurem Kalium wurde es allmälig zu einer neuen Substanz von viel höherem Schmelzpunkt umgewandelt, so dafs der Zeitpunkt, wo die Oxydation vollständig geworden war, sich leicht daran erkennen liefs, dafs das geschmolzene Parasulfid ganz verschwunden war. Das rohe Parasulfobenzin wurde dann gesammelt, mit Wasser gut gewaschen, und durch 2- bis 3-maliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt.

I. 0,194 Grm. gaben 0,470 CO_2 und 0,075 H_2O.

II. 0,347 Grm. gaben 0,843 CO_2 und 0,138 H_2O.

	Berechnet.		Gefunden	
			I.	II.
C_{12}	144	66,06	66,09	66,27
H_{10}	10	4,58	4,30	4,42
S	32	14,68	—	—
O_2	32	14,68	—	—
	218	100,00.		

Diese Kohlenstoffbestimmungen entsprechen der Formel $C_{12}H_{10}SO_2$; die Verbindung hat also dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das durch die Oxydation des Phenylsulfids erhaltene Sulfobenzin *).

Das Parasulfobenzolen schmilzt bei 230° C. Es ist löslich in siedendem Alkohol, aus welcher Lösung es bei dem Erkalten derselben in langen weifsen glänzenden Nadeln krystallisirt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Es löst sich leicht in warmer Schwefelsäure unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit, und selbst bei dem Erhitzen bis zu dem Siedepunkt der Säure tritt keine Schwärzung ein; durch Wasser wird es unverändert ausgefällt. Es ist auch in heifser concentrirter Salpetersäure ohne Veränderung löslich und krystallisirt bei dem Erkalten der Lösung wieder aus.

*) Diese Annalen CXL, 289 ff.

Ueber die Eigenschaften der Jodsäure;

von *A. Ditte**).

Einer vollständigeren Untersuchung über die Jodsäure und die Verbindungen derselben entnehme ich die folgenden Angaben über einige Reactionen, welche mir neu und interessant zu sein scheinen.

1. Jodsäure-Anhydrid.

Das Jodsäure-Anhydrid bildet ein weifses Pulver, welches in Wasser leicht löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und flüssigen Kohlenwasserstoffen unlöslich ist. Durch die Wärme wird es gegen 300° zu Jod und Sauerstoff zersetzt. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° = 4,487; sein Ausdehnungs-Coëfficient ist zwischen 0 und 51° = 0,000066. Es ist eine Substanz von äufserst kräftigen oxydirenden Eigenschaften.

Wasserstoff wirkt auf die Jodsäure unter gewöhnlichem Druck selbst bei 300°, bei welcher Temperatur sie sich zersetzt, nicht ein. Operirt man bei 250° in einem zugeschmolzenen Rohre, so steigt der Druck des Wasserstoffgases auf etwa 1,9 Atmosphären; es treten Wasser und freies Jod auf und der Wasserstoff verschwindet. Die Reaction geht unter gewöhnlichem Druck bei Anwesenheit von Platinschwamm vor sich, welcher hier nur in der Art wirkt, dafs er das Gas in seinen Zwischenräumen verdichtet.

Kohlenoxyd zeigt in der Kälte keine Einwirkung; aber erhitzt man mittelst einer Lampe die Jodsäure an einem Punkte, so beginnt die Reduction der letzteren unter Freiwerden von Jod und Bildung von Kohlensäure, und die dabei

*) Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., XIII, 318.

stattfindende Entwickelung von Wärme ist stark genug, wenn der Gasstrom ein nicht allzu langsamer ist, dafs die einmal eingeleitete Reaction von selbst fortdauere, aber ohne Erglühen, und dafs die Jodsäure vollständig zersetzt werde.

Schweflige Säure reducirt bei dem Ueberleiten über gelinde erwärmte Jodsäure die letztere, wobei Dämpfe von Jod und Schwefelsäure-Anhydrid auftreten. Die noch unangegriffene Jodsäure färbt sich citrongelb, und hält dann etwas Jod und Schwefelsäure-Anhydrid zurück. Aber wenn diese gelbe Substanz in einem geschlossenen Gefäfse sich selbst überlassen wird, so wird sie wieder weifs, während sich das Jod in Krystallen abscheidet; die Zusammensetzung dieser Substanz — welche übrigens sich je nach der Temperatur, bis zu welcher man die Masse erwärmt hatte, veränderlich ergiebt — entspricht nicht Kaemmerer's Formel $5 JO_5, SO_3$ *), und wenn man den Strom von schwefligsaurem Gas hinreichend lange einwirken läfst, so erhält man nur Jod und Schwefelsäure-Anhydrid.

Die Einwirkung des *Schwefelwasserstoffs* ist eine sehr energische; sie hat schon in der Kälte statt und ist von der Entwickelung von beträchtlich viel Wärme, manchmal von Licht begleitet. Schon bei der ersten Berührung des Gases mit der Jodsäure färbt sich diese stark; die Producte der Einwirkung sind Jod, Schwefel, Jodwasserstoffsäure und Wasser.

Gasförmige *Chlorwasserstoffsäure* zersetzt gleichfalls das Jodsäure-Anhydrid schon in der Kälte unter Wärmeentwickelung; man erhält Wasser und Dreifach-Chlorjod. War die Jodsäure im Ueberschufs angewendet, so hält sie das entstandene Wasser zurück und das Chlorjod condensirt sich

*) Journal f. prakt. Chemie LXXXIII, 72.

in orangefarbenen Krystallen an den kälteren Theilen de Apparates.

Die Einwirkung des *Ammoniakgases* endlich, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht bemerklich ist, wird sehr lebhaft, wenn man die Jodsäure schwach erhitzt, und es wird dabei so viel Wärme frei, dafs die Einwirkung von selbst sich weiter fortsetzt; die Reduction ist vollständig und läfst Wasser entstehen, während Stickstoff und Jod sich ausscheiden.

II. *Jodsäurehydrat.*

Das Monohydrat der Jodsäure ist ein farbloser durchsichtiger fester Körper, dessen Krystalle nach den Bestimmungen von Schabus, Rammelsberg und Marignac *) sich von einem gerade-rhombischen Prisma ableiten. Man hat zwei Hydrate der Jodsäure beschrieben : JO_5, $^1/_3$ HO und JO_5, HO. Durch die Untersuchung der Tension des Wasserdampfes, welchen die Jodsäure bei einer bestimmten Temperatur ausgiebt, nach den von Debray für die Untersuchung der Dissociation des kohlensauren Kalks und der wasserhaltigen Salze und von Isambert für die der Dissociation der Verbindungen von Chloriden mit Ammoniak angewendeten Methoden, habe ich festgestellt, dafs, welche auch die dem Monohydrat beigemengte Menge von Säureanhydrid sei, die Tension des Wasserdampfes bei einer bestimmten Temperatur immer dieselbe ist. Diese Tension ist also unabhängig von der Menge des Jodsäureanhydrids; sie ist aufserdem eben so grofs, wie wenn das Monohydrat für sich angewendet wird; also existirt die Verbindung JO_5, $^1/_3$ HO nicht, und das Hydrat JO_5, HO ist die einzige Verbindung der wasserfreien Säure mit Wasser.

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1853, 330; f. 1854, 310; f. 1856, 296.

Das Monohydrat der Jodsäure hat das specifische Gewicht 4,629 bei 0°; sein Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 54° ist = 0,000287; es ist leicht löslich in Wasser, ohne merkliche Temperaturänderung, zu einer klaren schweren Flüssigkeit, welche unter 760 MM. Druck bei 104° siedet und deren specifisches Gewicht bei 12,5° = 2,842 ist. Es ist wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und den flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Die Metalloïde zersetzen die wässerige Lösung meistens, unter Aneignung des Sauerstoffs und Freimachen des Jods. Taucht man ein Stück *gewöhnlichen Phosphor* in eine concentrirte Lösung von Jodsäure, so färbt es sich augenblicklich an der Oberfläche braun; die Flüssigkeit färbt sich, die Temperatur steigt, der Phosphor schmilzt, und da die Erhitzung der Masse bald sehr beträchtlich wird, so entwickeln sich Joddämpfe in reichlicher Menge; der Phosphor verschwindet gänzlich, und in der erkalteten klaren Flüssigkeit findet man Krystalle von Jod und gelöste Phosphorsäure. Bei Anwendung einer verdünnten Lösung ist die Einwirkung dieselbe, obgleich mit geringerer Lebhaftigkeit vor sich gehend, aber bei auch noch so grofser Verdünnung wird sie durch den Phosphor zersetzt; es bilden sich dann Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure, während die Jodsäure vollständig reducirt wird.

Auch der *rothe Phosphor* wirkt in der Kälte auf concentrirte Jodsäurelösung ein; die Flüssigkeit, welche sich beträchtlich erhitzt, giebt Joddampf in reichlicher Menge aus und enthält dann gelöste Phosphorsäure. Die Zersetzung, welche in dem Mafse weniger energisch ist als die Flüssigkeit verdünnter ist, geht immer in der Art vor sich, dafs sich Phosphorsäure bildet während Jod frei gemacht wird.

Bringt man gepulvertes *Arsen* mit einer concentrirten Lösung von Jodsäure zusammen, so tritt augenblicklich Einwirkung ein; eine beträchtliche Temperaturerhöhung ist wahrzunehmen, und Jod wird frei, während das Arsen sich vollständig zu Arsensäure umwandelt. Die selbst sehr verdünnte Flüssigkeit wird stets schon in der Kälte angegriffen, wie es die Färbung derselben durch das freigemachte Jod nachweist. Wendet man das Arsen in gröfseren Stücken und überschüssig im Verhältnifs zu der Jodsäure an, so beginnt die Einwirkung erst gegen 30° und ein Theil des Arsens wandelt sich zu arseniger Säure um.

Diese Einwirkungen des Phosphors und des Arsens gehen leicht vor sich und geben einfache Producte; ich denke diefs für die Bestimmung der Verbrennungswärme des Jods zu benutzen.

Kohle wirkt auf siedende concentrirte Jodsäurelösung nicht ein; aber wenn man in einem zugeschmolzenen Rohre ein Gemenge von Jodsäure und gepulverter Kohle erhitzt, so kann die letztere vollständig oxydirt werden. Ich habe mit verschiedenen Arten von Kohle operirt; dieselben haben mir die folgenden Resultate ergeben:

Holzkohle, welche durch Behandlung mit Chlor und längeres Auswaschen gereinigt war, wandelt sich bei nachherigem Erhitzen mit Jodsäure auf 160° vollständig zu Kohlensäure um, unter Hinterlassung des Jods in Form einer geschmolzenen Masse.

Zuckerkohle verschwindet zwischen 175 und 180°, und giebt dabei Jod und Kohlensäure; eben so verhält sich geglühter Kienrufs.

Dichte Kohle aus Gasretorten giebt bei 180° Kohlensäure, Jod und Spuren einer weifsen, in Alkohol unlöslichen Substanz.

Käufliche *Coaks* geben dasselbe Resultat mit einem etwas beträchtlicheren Rückstand. Diese weifse Substanz, deren Menge um so beträchtlicher ist, je unreiner die Kohle ist, rührt her von der Einwirkung der Jodsäure auf die Asche; sie enthält Jodsäure, Thonerde, Kalk mit etwas Magnesia, Kieselsäure und Eisenoxyd.

Steinkohle läfst bei 180° Kohlensäure entstehen und Jod sich abscheiden; die Flüssigkeit bleibt braun gefärbt.

Anthracit löst sich gegen 210° unter Bildung von Kohlensäure, Ausscheidung von Jod und Auftreten des von der Asche herrührenden Rückstandes.

Reiner *Graphit* wird nur langsam und erst gegen 240° angegriffen, unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Kohlensäure; man mufs einen sehr grofsen Ueberschufs von Jodsäure anwenden und die Einwirkung während mehrerer Stunden andauern lassen, damit der Graphit vollständig verschwinde.

Endlich widersteht der *Diamant* der Einwirkung der Jodsäure ganz und gar, selbst bei 260°.

Fafst man diese Versuche zusammen, so ergiebt sich also, dafs alle Varietäten der Kohle, mit Ausnahme des Diamantes, die Jodsäure bei 260° oder schon vorher unter Umwandlung zu Kohlensäure und Ausscheidung des Jods im freien Zustande zersetzen.

Amorphes Bor zersetzt die Jodsäure bei etwa 40° unter Bildung von Borsäure und Ausscheidung von Jod. Diese Einwirkung ist bemerkenswerth, da andere Säuren und selbst eine Mischung von Salpetersäure und Flufssäure auf das Bor unter diesen Umständen nicht einwirken.

Krystallisirtes Bor verschwindet vollständig, wenn man es mit Jodsäure auf 200° erhitzt; es wandelt sich gleichfalls zu Borsäure um und das Jod wird ausgeschieden.

Amorphes Silicium wird nur schwierig angegriffen; erst bei 250° geht es unter Ausscheidung von Jod in Kieselsäure über. Bei Anwendung von *krystallisirtem Silicium* findet dieselbe Einwirkung statt, aber viel langsamer.

Schwefel und *Selen* wirken auf concentrirte Jodsäurelösung weder in der Kälte noch bei der Siedetemperatur der Flüssigkeit ein. Damit in einem geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt wandeln sie sich um: der Schwefel zu Schwefelsäure und das Selen zu seleniger Säure.

Die *Kohlenwasserstoffe* können sich bei der Einwirkung der Jodsäure oxydiren. Da ich die Untersuchung über das Verhalten dieser Verbindungen noch nicht beendigt habe, will ich hier nur die folgenden Angaben machen.

Das *Acetylen* wird in der Kälte nicht angegriffen; wenigstens ist auch nach Verlauf einiger Tage keinerlei Einwirkung wahrzunehmen. Aber wenn man in einem mit Acetylen gefüllten Rohre ein Gemische der Auflösungen von Acetylen und Jodsäure bis gegen 220° erhitzt, so wird das Gas oxydirt; es wird zu Kohlensäure, und manchmal findet man etwas Essigsäure in der Flüssigkeit. Die letztere Säure wandelt sich übrigens bei länger dauernder Einwirkung der überschüssigen Jodsäure auch zu Kohlensäure um.

Das *Benzin* wird bei 100° durch das Jodsäure-Anhydrid nicht angegriffen; bei 120° giebt es Kohlensäure und Wasser.

Ueber die Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids auf die Chlorkohlenstoffe G_2Cl_4 und G_2Cl_6;

von *M. Prudhomme* *).

Im Anschlufs an Schützenberger's Versuche über die Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids auf den Chlorkohlenstoff GCl_4 **) hat Prudhomme im Laboratorium der Sorbonne zu Paris die auf die Chlorkohlenstoffe G_2Cl_4 und G_2Cl_6 untersucht.

Erhitzt man den Chlorkohlenstoff G_2Cl_4 mit Schwefelsäure-Anhydrid in geschlossener Röhre auf 150°, so erhält man schweflige Säure und vierfach-gechlortes Aldehyd oder die Chlorverbindung des dreifach-gechlorten Acetyls, gemäfs der Gleichung :

$$2\,G_2Cl_4 + S_2O_6 = 2\,G_2Cl_4O + S_2O_4.$$

Die Reaction geht langsam schon in der Kälte von sich. Bei dem Oeffnen der Röhre entweicht viel schweflige Säure; die Flüssigkeit liefert bei fractionirter Destillation eine farblose leichtbewegliche, bei 118° siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser zu Chlorwasserstoffsäure und Trichloressigsäure zersetzt wird und überhaupt alle Eigenschaften des vierfach-gechlorten Aldehydes zeigt.

Bei Anwendung des Chlorkohlenstoffs G_2Cl_6 beginnt die Einwirkung erst oberhalb 100°, gegen 150°. Erhitzt man in geschlossenem Gefäfse auf diese Temperatur, so erhält man

*) Aus Compt. rend. LXX, 1137.

**) Diese Annalen CLIV, 375.

auch vierfach-gechlortes Aldehyd und Schwefeloxychlorid $S_2O_5Cl_2$, welches gegen 140° siedet. Es ist in der That :

$$G_2Cl_6 + S_2O_6 = G_2Cl_4O + S_2O_5Cl_2.$$

Es bildet sich nur äufserst wenig schweflige Säure.

Wird ein Gemische von Schwefelsäure-Anhydrid und Chlorkohlenstoff G_2Cl_4 in einem unvollständig geschlossenen und den Zutritt von Feuchtigkeit gestattenden Gefäfse sich selbst überlassen, so scheiden sich mit der Zeit schöne durchsichtige vierseitige Prismen aus, welche gechlorte Aethionsäure zu sein scheinen.

Ueber das Tribromhydrin;

nach *L. Henry* und *M. Berthelot.*

Henry *) hatte aus seinen Versuchen gefolgert, dafs das durch Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das Dibromhydrin oder das Epibromhydrin gebildete Tribromhydrin mit der von Wurtz durch Behandlung des Allyljodürs mit Brom erhaltenen, gleichfalls nach der Formel $C_3H_5Br_3$ zusammengesetzten Verbindung, dem Allyltribromid, identisch und nicht isomer sei, sofern das erstere rein dargestellt ganz die Eigenschaften der letzteren besitze. Berthelot **) hatte dagegen die Verschiedenheit dieser beiden Körper auch jetzt noch festgehalten und behauptet, dafs bei Henry's Versuchen, unter den gerade da vorhandenen Umständen, sich das erstere Tribromhydrin nicht gebildet

---

*) Diese Annalen CLIV, 368.

**) Daselbst CLV, 111.

oder nach seiner Bildung in die andere isomere Verbindung umgewandelt habe. — Henry *) hat hierauf erwiedert, dafs diefs unwahrscheinlich sei, sofern dem von Berthelot als ein eigenthümliches betrachteten Tribromhydrin nach der Theorie und nach der Vergleichung mit anderen Verbindungen die ihm zugeschriebenen Eigenschaften nicht zukommen; namentlich aber hat er auch mitgetheilt, dafs er bei genauerer Befolgung des von Berthelot angegebenen Versuchsverfahrens wiederum nicht die nach Berthelot bei 175 bis 180° siedende Verbindung, sondern nach Reinigung des Productes die bei 218 bis 219° siedende, als Allyltribromid bezeichnete erhalten hat, und er beharrt dabei, das s. g. Tribromhydrin und das s. g. Allyltribromid als identisch zu betrachten. — Berthelot **) widerspricht den von Henry als aus der Theorie abzuleitende und aus Analogieen sich ergebende gezogenen Schlufsfolgerungen, als auf unvollständigen Vergleichungen beruhend und stellt ihnen andere entgegen; er hält die früher von ihm angegebenen Resultate seiner Versuche als noch gültig aufrecht, und dafs zwei isomere Tribromhydrine $C_3H_5Br_3$ existiren.

*) Compt. rend. LXX, 1290.

**) Daselbst LXX, 1358.

Berichtigung.

S. 287 dieses Bandes, Z. 13 v. o. *lies* Glaser *statt* Körner.

Register

über

Band CLIII, CLIV, CLV und CLVI (der neuen Reihe Band LXXVII, LXXVIII, LXXIX und LXXX) und Supplementband VII, Heft 2 u. 3 und VIII, Heft 1

oder

Jahrgang 1870 der Annalen.

Sachregister.

A.

Acenaphten, über das Verhalten desselben zu Chlorkohlenoxyd, von Berthelot CLVI, 224.
Acetanilid, untersucht von Hübner und Alsberg CLVI, 314 f.
Acetenylbenzol, untersucht von Glaser CLIV, 150.
Acetohelicoïdin, untersucht vo Schiff CLIV, 27.
Aceton : über gechlortes und gebromtes vgl. Dichlordibromaceton.
Acetosalicin, untersucht von Schiff CLIV, 9.
Acetoxybenzoësäure, untersucht von Heintz CLIII, 339.
Acettoluidine (Acettoluide), über isomere, von Hübner und Wallach CLIV, 302, von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 74, 77.
Acetyl-Benzoïn, untersucht von Jena und Limpricht CLV, 92.
Acetylen : über die Chlorverbindungen desselben, von Berthelot und Jungfleisch Suppl. VII, 252; über die Umwandlung desselben zu Phenol, von Berthelot CLIV, 132, zu Essigsäure, von Demselben CLIV, 134 und Suppl. VIII, 44; über die Einwirkung desselben auf essigs. Chlor, von Prudhomme CLVI, 127; über das Verhalten desselben zu Chlorkohlenoxyd, von Berthelot CLVI, 218.
Acetylphloridzin, untersucht von Schiff CLVI, 6.
Acetyl-Toluylenhydrat, untersucht

von Limpricht und Schwanert CLV, 65.
Acetyl-Toluylenoxyd, untersucht von Limpricht und Schwanert CLV, 73.
Achillea moschata vgl. Iva.
Achilleïn, untersucht von Planta CLV, 153.
Achilletin, untersucht von Planta CLV, 158.
Adipinsäure: über Brom-Substitutionsproducte und Derivate derselben, von Gal und Gay-Lussac CLV, 249.
Adipoäpfelsäure, untersucht von Gal und Gay-Lussac CLV, 250.
Adipoweinsäure, untersucht von Gal und Gay-Lussac CLV, 249.
Aepfels.-Aethyl; über die Darstellung und die Einwirkung von PCl_5, von Henry CLVI, 177.
Aether: über die Einwirkung von PCl_5 und PBr_5 auf verschiedene Aether, von Henry CLVI, 174.
Aethoxybenzoësäure (Aethyloxybenzoësäure), untersucht von Heintz CLIII, 332, von Rosenthal CLIII, 345.
Aethyl: über die Verbindungen des acetylirten Aethyls, eine neue Klasse von Derivaten der Aethylreihe, von Wanklyn CLIII, 263.
Aethylbenzilsäure, untersucht von Jena und Limpricht CLV, 100.
Aethyl-Benzoïn, untersucht von Jena und Limpricht CLV, 97.
Aethylbenzol, über einige Derivate desselben, von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 206.
Aethylbromür, gebromtes vgl. Bromäthylbromür.
Aethylcollidin-Verbindungen, untersucht von Ador und Baeyer CLV, 304.
Aethylen, über das Verhalten desselben zu Chlorkohlenoxyd, von Berthelot CLVI, 218, 220; gebromtes Aethylen vgl. Bromäthylen.
Aethylenalanin, untersucht von Heintz CLVI, 47.
Aethylenchlorobromid, untersucht von Henry CLVI, 15.
Aethylenjodobromid, untersucht von Reboul CLV, 214.
Aethyljodür, über die Einwirkung von unterschwefligs. Natrium, von Otto CLIV, 200.
Aethylnaphtalin, untersucht von Fittig und Remsen CLV, 118.
Aethylnaphtalinsulfosäure, untersucht von Fittig und Remsen CLV, 119.
Aethyl-Paraoxybenzoësäure, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 213.
Aethylphenol, Untersuchung der verschiedenen Modificationen von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 211; untersucht von Fittig und Kiesow CLVI, 251.
Alanin, vgl. Aethylenalanin.
Aldehyde: über verschiedene aus der Fettsäurereihe, von Pierre und Puchot CLV, 362.
Aldehyd-Collidin vgl. Collidin.
Alizarin, Untersuchungen über dasselbe, von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 291.
Alkohol: über den Uebergang des Alkohols in den Harn, von Lieben Suppl. VII, 236; über die Einwirkung von unterschwefligs. Natrium auf Alkohol, von Otto CLIV, 200.
Alkohole: über einige Gährungsalkohole und Derivate derselben, von Pierre und Puchot CLIII, 259.
Alkoholgährung, Untersuchungen über dieselbe von Liebig CLIII, 1, 149.
Alloxan und Alloxantin, über die Einwirkung von salpetrigs. Alkalien, von Gibbs Suppl. VII, 334.
Alloxansäure, über die Einwirkung salpetrigs. Alkalien, von Gibbs Suppl. VII, 335.
Allylalkohol, über die Darstellung desselben, von Tollens und Henninger CLVI, 134; über die Haloïdäther des Allylalkohols, von Tollens CLVI, 151; Versuche, den Allylalkohol mit Wasserstoff zu verbinden, von

Denselben CLVI, 159; über Verbindungen des Allylalkohols mit Brom und Chlor, von Denselben CLVI, 164.
Allylbromür, untersucht von Tollens CLVI, 152.
Allylchlorobromhydrin, untersucht von Henry CLVI, 16.
Allylchlorür, untersucht von Tollens CLVI, 154; vgl. bei Allylverbindungen.
Allylen, über die Umwandlung desselben in Propionsäure, von Berthelot Suppl. VIII, 47.
Allyljodür, untersucht von Tollens und Henninger CLVI, 156.
Allylsulfür und Allylsulfocyanür, untersucht von Tollens CLVI, 157.
Allyltribromid, über die Identität desselben mit dem Tribromhydrin, von Henry CLIV, 368; CLVI, 343; vgl. bei Tribromhydrin.
Allylverbindungen: Untersuchungen über die Allylgruppe, von Tollens CLVI, 129; über die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Allylchlorür, von Geyerfelt CLIV, 247; über die directe Vereinigung der Allylverbindungen mit Chlorjod und unterchloriger Säure, von Henry CLV, 322.
Ameisensäure, über die Einwirkung auf Glycerin, von Tollens und Henninger CLVI, 138, auf Amylalkohol, Phenol, Mannit, von Denselben CLVI, 141.
Ameisens. Allyl, Untersuchungen über dasselbe, von Tollens, Weber und Kempf CLVI, 129.
Ameisensäure-Quecksilbermonophenyl, untersucht von Dreher und Otto CLIV, 118.
Amide: über einige Verbindungen des Benzoëaldehyds mit primären Monamiden, von Roth CLIV, 72; über einige Verbindungen des Anisylaldehyds mit neutralen Amiden, von Schuster CLIV, 80; über die Substitution der aromatischen Amide, von Meyer CLVI, 286.
Amido-Aethylbenzol, Untersuchung der verschiedenen Modificationen, von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 208 f.
Amidodicyansäure, untersucht von Hallwachs CLIII, 293.
Amidoisophtalsäure, untersucht von Storrs und Fittig CLIII, 289.
Amidooxynaphtol, untersucht von Graebe und Ludwig CLIV, 320.
Amidosäuren: über die Einwirkung des cyans. Kaliums auf die Amidosäuren und deren Derivate, von Menschutkin CLIII, 84.
Amido-Toluolsulfosäure, vgl. Meta-, Ortho- und Para-Amidotoluolsulfosäure.
Amygdalin, über die Constitution desselben, von Schiff CLIV, 337.
Amygdalinsäure, über die Constitution derselben, von Schiff CLIV, 337.
Amylalkohol: über die Scheidung der beiden durch Gährung entstandenen Amylalkohole, von Chapman und Smith Suppl. VII, 378.
Analyse, vgl. Gasöfen.
Anethol, über Derivate desselben, von Ladenburg Suppl. VIII, 87.
Anilin aus den Bromnitrobenzolen und Bromanilinen, untersucht von Hübner und Alsberg CLVI, 311; über die Einwirkung des Furfurols auf Anilin, von Stenhouse CLVI, 199.
Anisuraminsäure, untersucht von Menschutkin CLIII, 99.
Anisylaldehyd: über einige Verbindungen desselben mit neutralen Amiden, von Schuster CLIV, 80.
Anol, untersucht von Ladenburg Suppl. VIII, 89.
Anthracen, Untersuchungen über dasselbe, von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 257; über das Verhalten desselben zu Chlorkohlenoxyd, von Berthelot CLVI, 224.
Anthracenhydrüre, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 265.

Anthrachinon, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 284.
Antozon vgl. bei Ozon.
Apomorphin, untersucht von Matthiessen und Wright Suppl. VII, 174; über die Entstehung desselben aus Codeïn, von Denselben Suppl. VII, 179.
Arbutin, über die Constitution desselben, von Schiff CLIV, 237.
Arsenbasen: über die Einwirkung derselben auf die Chloride von Platin, Palladium und Gold, von Cahours und Gal CLVI, 304.
Atomgewichte, vgl. bei Elemente.
Azobenzolalkohol vgl. Phenol-Diazobenzol.
Azobenzolschwefelsäure, untersucht von Griefs CLIV, 208.
Azotylchlorür $N\Theta_2Cl$, untersucht von Odet und Vignon CLV, 255.

B.

Basen, organische: über die bei der Destillation thierischer Substanzen sich bildenden, von Anderson CLIV, 270; Untersuchungen über die Basen der Pyridin- und Chinolinreihe, von Baeyer CLV, 281; über die Ableitung isomerer Amidobasen aus einem Kohlenwasserstoff, von Hübner und Wallach CLIV, 293; vgl. bei Chinarinde und Opiumbasen.
Benzhydrol, untersucht von Jena CLV, 82.
Benzidinschwefelsäure, untersucht von Griefs CLIV, 218.
Benzil, untersucht von Jena CLV, 86.
Benzilsäure, untersucht von Jena CLV, 77.
Benzoëaldehyd vgl. Bittermandelöl.
Benzoëreihe: Untersuchungen über Isomerie in derselben, von Beilstein und Kuhlberg CLV, 1; CLVI, 66, 206.
Benzoësäure: neues Verfahren zur Synthese derselben, von Meyer CLVI, 273.
Benzoës. Silber, über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd, von Meyer CLVI, 271.
Benzohelicin, untersucht von Schiff CLIV, 24.
Benzoïn, untersucht von Jena und Limpricht CLV, 89.
Benzol: Untersuchungen über die Stellung der Wasserstoffatome im Benzol, von Hübner und Alsberg CLVI, 308; über das Verhalten des Benzols zu Jodphosphonium, von Baeyer CLV, 271; über das Verhalten desselben zu Chlorkohlenoxyd, von Berthelot CLVI, 219 ff., 223; über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole, von Meyer CLVI, 265 (Regelmäfsigkeiten bei der Substitution der Benzolderivate 280; über die Formel des Benzols 293; über die Constitution von Triderivaten desselben 296; Bezeichnungsweise der Benzolderivate 297).
Benzolsulfhydrat, aus Brombenzol dargestelltes, untersucht von Hübner und Alsberg CLVI, 325; vgl. Thiophenol.
Benzophenon, untersucht von Jena CLV, 84.
Benzoylsalicin vgl. Populin.
Benzyl, über einige Sulfosäuren desselben, von Böhler CLIV, 50.
Benzylchlorür, über die Einwirkung von schwefligs. Kali, von Böhler CLIV, 51; über die Einwirkung von unterschwefligs. Natrium, von Otto CLIV, 201; über die Einwirkung von Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther, von Wurtz Suppl. VIII, 51.
Benzylendiacetimid, untersucht von Roth CLIV, 74, 79.
Benzylendibenzimid, untersucht von Roth CLIV, 76.
Benzylendibutyrimid, untersucht von Roth CLIV, 76.
Benzylsulfosäure, untersucht von Böhler CLIV, 50.
Bi-Verbindungen vgl. *Di*-Verbindungen.
Biamidonaphtol, untersucht von Graebe und Ludwig CLIV, 307.

Bibromanthracen, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 275.
Bibromanthracentetrabromid, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 277.
Bibromanthrachinon, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 288.
Bibromoxytoliden, untersucht von Limpricht und Schwanert CLIII, 125.
Bichloranthracen, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 262.
Bichloranthrachinon, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 290.
Bichlorlepiden, untersucht von Dorn CLIII, 355.
Bichloroxylepiden, untersucht von Dorn CLIII, 353.
Bichlorthionessal, untersucht von Dorn CLIII, 350.
Biimidonaphtol, untersucht von Graebe und Ludwig CLIV, 312.
Binitroanthrachinon, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 288.
Bioxyamidonaphtalin, Untersuchung des salzs. Salzes durch Graebe und Ludwig CLIV, 321.
Bioxynaphtol vgl. Trioxynaphtalin.
Bi-Verbindungen vgl. *Di*-Verbindungen.
Bittermandelöl : über einige Verbindungen desselben mit primären Monamiden, von Roth CLIV, 72.
Borsäure : über das Vorkommen der schwefels. Ammon-Magnesia in den Borsäure-Lagunen Toscana's, von Popp Suppl. VIII, 1; über die Bildungsweise der Borsäure in den Fumarolen Toscana's, von Demselben Suppl. VIII, 5.
Bromäthylbromür, untersucht von Reboul CLV, 33.
Bromäthylen C_2H_3Br, über die Verbindungen desselben mit Wasserstoffsäuren, von Reboul CLV, 29, 212.
Bromamidobenzole, Untersuchung isomerer, von Hübner und Alsberg CLVI, 311 ff., 317, 324.
Bromanil, untersucht von Stenhouse Suppl. VIII, 18.
Bromanilin vgl. Bromamidobenzol.
Bromanilphenylamid, untersucht von Stenhouse Suppl. VIII, 22.
Bromanilsäure, untersucht von Stenhouse Suppl. VIII, 21.
Brombenzol vgl. Mono- und Dibrombenzol.
Brombenzolsulfochlorid, untersucht von Hübner und Alsberg CLVI, 326.
Bromhydranil, untersucht von Stenhouse Suppl. VIII, 19.
Bromisobuttersäure, untersucht von Markownikoff CLIII, 229.
Bromkohlenstoff : über CBr_4, von Bolas und Groves CLVI, 60.
Bromnitroamidobenzol, untersucht von Hübner und Alsberg CLVI, 312.
Bromnitrotoluole, untersucht von Hübner und Wallach CLIV, 298.
Bromoxytoliden, untersucht von Limpricht und Schwanert CLIII, 125.
Bromphenolsulfosäuren, untersucht von Senhöfer CLVI, 102.
Brompikrin, Mittheilung über dasselbe von Bolas und Groves CLV, 253.
Brompropions. Aethyl, untersucht von Henry CLVI, 176.
Brompropylen C_3H_5Br, über die Verbindungen desselben mit Wasserstoffsäuren, von Reboul CLV, 29, 212.
Bromstyrol vgl. Monobromstyrol.
Bromtoluidine vgl. Monobromtoluidine.
Bromtoluol vgl. Monobromtoluol.
Bromvanadin : Untersuchung verschiedener Verbindungen von Roscoe Suppl. VIII, 97.
Buttersäure : Untersuchung verschiedener Aetherarten, von Pierre und Puchot CLIII, 259; über die Abhängigkeit der verschiedenen Vertretbarkeit des

Radicalwasserstoffs in den isomeren Buttersäuren, von Markownikoff CLIII, 228.
Buttersäure - Quecksilbermononaphtyl, untersucht von Otto CLIV, 193.
Butylalkohol: Untersuchung einiger Aether des Gährungs-Butylalkohols, von Pierre und Puchot CLIII, 259.
Butylverbindungen: über die directe Umwandlung von Gährungsbutyljodür in Trimethylcarbinol und dessen Essigäther, von Linnemann CLIV, 130; über directe Umwandlung des Gährungsbutyljodürs in die Aminbase des Trimethylcarbinols und Umwandlung des Gährungsbutylamins in Trimethylcarbinol, von Linnemann CLIV, 367.
Butyrylaldehyd, untersucht von Pierre und Puchot CLV, 363.

C.

Carbodiglycolsäureäther, untersucht von Heintz CLIV, 258.
Carboglycolsäureäther, untersucht von Heintz CLIV, 264.
Carboxycinchoninsäure, untersucht von Caventou und Willm Suppl. VII, 250.
Ccollpa, untersucht von Schickendantz CLV, 359.
Cerbolit vgl. schwefels. Ammon-Magnesia.
Chinarinde: über die weiſse Chinarinde von Payta, von Hesse CLIV, 287.
Chinolin: über Cinchonin-Chinolin, von Lubavin CLV, 311.
Chloralursäure Schiel's, untersucht von Lubavin Suppl. VIII, 80.
Chloramidophenol, untersucht von Faust und Saame Suppl. VII, 193.
Chloranethol, untersucht von Ladenburg Suppl. VIII, 91.
Chloranil, Mittheilung über dasselbe von Stenhouse Suppl. VIII, 13.
Chloranilsäure, untersucht von Stenhouse Suppl. VIII, 14.
Chlorbenzol vgl. Pentachlorbenzol.
Chlorbenzylchlorür, über die Einwirkung von schwefligs. Kali, von Böhler CLIV, 56.
Chlorbuttersäure, untersucht von Markownikoff CLIII, 241.
Chlorcumarin, untersucht von Bäsecke CLIV, 84.
Chlorcyan: über die Nichtexistenz des Chlorcyanwasserstoffs 2 CyCl . CyH, von Naumann und Vogt CLV, 170; Bestimmung der Dampfdichte des flüssigen und des festen Chlorcyans, von Demselben CLV, 174.
Chlordinitrophenole, über isomere, von Faust und Saame Suppl. VII, 194, 196.
Chlorkohlenoxyd: über eine neue Bildungsweise desselben, von Schützenberger CLIV, 375; über die Producte der Einwirkung von Ammoniak, von Bouchardat CLIV, 354; über das Verhalten desselben zu Kohlenwasserstoffen, von Berthelot CLVI, 216, 223, zu Octylwasserstoff, von Clermont und Fontaine CLVI, 226; Beiträge zur Kenntniſs des Chlorkohlenoxyds, von Berthelot CLVI, 228; über die Analyse von Gasgemischen, welche Chlorkohlenoxyd enthalten, von Demselben CLVI, 229; über das Verhalten des Chlorkohlenoxyds zu benzoës. Silber, von Meyer CLVI, 271.
Chlorkohlenstoffe: über die Einwirkung des Wasserstoffs auf CCl_4, von Städeler Suppl. VII, 168; über die Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids auf CCl_4, von Schützenberger CLIV, 375, auf C_2Cl_4 und C_2Cl_6, von Prudhomme CLVI, 342; über die Synthese des Chlorkohlenstoffs Julin's, von Berthelot und Jungfleisch Suppl. VII, 252.
Chlormaleïnsäure, über die Bildung derselben aus Benzol, von Carius CLV, 217.

Chlormaleïns. Aethyl, untersucht von Henry CLVI, 178.
Chlornitrophenole, Untersuchungen über dieselben von Faust und Saame Suppl. VII, 190.
Chlorobenzol, über die Einwirkung von schwefligsaurem Kali, von Böhler CLIV, 58.
Chlorocodid, untersucht von Matthiessen und Wright Suppl. VII, 367.
Chloroform, über die Bildung desselben aus Jodoform, von Gautier CLVI, 262.
Chloroxytoliden, untersucht von Limpricht und Schwanert CLIII, 127.
Chlorplatin: über das Verhalten des Platinchlorids gegen Kalk- und Barytwasser, von Johannsen CLV, 204, gegen Triäthylphosphin u. A. vgl. bei diesen Substanzen.
α-Chlorpropionsäure, über die Einwirkung des Ammoniaks auf dieselbe, von Heintz CLVI, 26.
Chlorsalicylwasserstoff und Natriumchlorsalicylwasserstoff, über die Darstellung derselben, von Bäsecke CLIV, 84.
Chlorstyrol vgl. Monochlorstyrol.
Chlortoluol vgl. Meta-Chlortoluol.
Chromsäure, über die oxydirende Wirkung derselben auf organische Substanzen, von Berthelot Suppl. VIII, 48.
Chroms. Chromoxyd, untersucht von Popp CLVI, 90.
Chroms. Nickeloxydul und chroms. Nickeloxydul-Ammoniak, untersucht von Schmidt CLVI, 19.
Chrysamminsäure und Derivate derselben, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 309.
Chrysophansäure, Untersuchungen über dieselbe von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 306.
Cinchonin, über die Einwirkung des übermangans. Kaliums, von Caventou und Willm Suppl. VII, 247; über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor, von Lubavin CLV, 320.
Cinchonin-Chinolin vgl. Chinolin.
Cinchotenin, untersucht von Caventou und Willm Suppl. VII, 249.
Cladonia rangiferina, Untersuchung der darin enthaltenen Säure, von Stenhouse CLV, 58.
Cladoninsäure, untersucht von Stenhouse CLV, 58.
Codamin, untersucht von Hesse CLIII, 56.
Codeïn, über die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf dasselbe, von Matthiessen und Wright Suppl. VII, 177, 364.
Collidin: über das Aldehyd-Collidin, von Ador und Baeyer CLV, 294.
Cresol: über das feste Cresol, von Wurtz CLVI, 258.
Cresole, über isomere, von Barth CLIV, 356.
Cumarin: über die Constitution und die Synthese desselben, von Fittig und Bieber CLIII, 360, von Bäsecke CLIV, 88.
Cumarsäure, untersucht von Zwenger Suppl. VIII, 23.

D.

Dämpfe: über die Dampfdichten der Essigsäure, von Naumann CLV, 325.
Desoxybenzoïn vgl. Toluylenoxyd.
Dialursäure, über die Einwirkung von salpetrigs. Kali, von Gibbs Suppl. VII, 337.
Di-Verbindungen vgl. *Bi*-Verbindungen.
Diacetenylphenyl, untersucht von Glaser CLIV, 159.
Diacetylphloretin, untersucht von Schiff CLVI, 1.
Diäthylodipyridin, untersucht von Anderson CLIV, 279.
Diamidobenzoësäure, untersucht von Griefs CLIV, 325.
Diamidonitrophenylsäure, untersucht von Griefs CLIV, 202.
Diarbutin vgl. Glycochinhydron.

Dibenzarbutin, untersucht von Schiff CLIV, 241.
Dibenzosalicin, untersucht von Schiff CLIV, 7.
Dibenzotriacetarbutin, untersucht von Schiff CLIV, 242.
Dibenzoyl, Notiz über dasselbe von Jena CLV, 104.
Dibenzyl, über das Verhalten desselben in höherer Temperatur, von Dreher und Otto CLIV, 176.
Dibenzylcarboxylsäure, untersucht von Wurtz Suppl. VIII, 51.
Dibromäthylen, über die Darstellung desselben, von Fontaine CLVI, 260.
Dibrombenzol, untersucht von Meyer CLVI, 281.
Dibromodipyridin, untersucht von Anderson CLIV, 280.
Dichloramidophenol, untersucht von Fischer Suppl. VII, 189; vgl. Orthoamidodichlorphenol.
Dichlorbenzolchlorid, untersucht von Otto CLIV, 182.
Dichlorbromhydrin: über dasselbe und seine Zersetzung durch Barythydrat, von Claus CLIII, 110.
Dichlordibromaceton, untersucht von Carius CLV, 38.
Dichloressigsäure aus Phloroglucin dargestellt, untersucht von Hlasiwetz und Habermann CLV, 134.
Dichlorhydrin, über die Einwirkung des Broms, von Carius CLV, 35.
Dichlornitrophenol, untersucht von Fischer Suppl. VII, 185, von Faust und Saame Suppl. VII, 195; vgl. Ortho-Nitrodichlorphenol.
Dichloromononitrin, untersucht von Henry CLV, 167.
Dichlorphenol, untersucht von Fischer Suppl. VII, 180; über ein isomeres Dichlorphenol, von Seifart Suppl. VII, 203.
Diglycolamidsäure: über diglycolamidsalpetersaures Silber, von Heintz CLVI, 51.
Dijodsalicylsäure, untersucht von Liechti Suppl. VII, 141.
Dilactamidsäure, untersucht von Heintz CLVI, 42.
Dimethylbenzol, über eine neue Modification desselben (Ortho-Xylol), von Fittig und Bieber CLVI, 231, 240; vgl. Isoxylol.
Dinitroarbutin, untersucht von Schiff CLIV, 243.
Dinitrobenzoësäure, über die Darstellung derselben, von Griefs CLIV, 326.
Dinitropentacetylarbutin, untersucht von Schiff CLIV, 242.
Dinitrophenäthol (Dinitrophenyläthyläther), untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 214.
Dinitrotoluol, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 13; γ-Dinitrotoluol, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 25.
Dinitrotoluolsulfosäure, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 21.
Diphenylessigsäure, untersucht von Jena CLV, 84.
Diphenylglycolsäure vgl. Benzilsäure.
Diphenylsumpfgas, untersucht von Jena CLV, 86.
Dipyridin, untersucht von Anderson CLIV, 274.
Disalicylaldehyd, Mittheilung über dasselbe von Zwenger Suppl. VIII, 42.
Di-Verbindungen vgl. *Bi*-Verbindungen.

E.

Essiggährung, Untersuchungen über dieselbe von Liebig CLIII, 137.
Essigsäure: über eine neue Synthese derselben vom Acetylen aus, von Berthelot CLIV, 134; über die Umwandlung des Acetylens zu Essigsäure, von Berthelot Suppl. VIII, 44; über die Dampfdichten der Essigsäure, von Naumann CLV, 325.

Essigs. Chlor, über das Verhalten desselben zum Acetylen, von Prudhomme CLVI, 127.
Essigsäure - Quecksilbermonoäthyl, untersucht von Otto CLIV, 198.
Essigsäure-Quecksilbermonomethyl, untersucht von Otto CLIV, 198.
Essigsäure - Quecksilbermononaphtyl, untersucht von Otto CLIV, 191.
Essigsäure-Quecksilbermonophenyl, untersucht von Dreher und Otto CLIV, 117, 119.
Essigsäure - Quecksilbermonotolyl, untersucht von Dreher und Otto CLIV, 174.
Elementaranalyse vgl. Gasofen.
Elemente : über die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte, von Meyer Suppl. VII, 354.
Eucalypten, Eucalyptol und Eucalyptolen, untersucht von Cloëz CLIV, 372.
Euxanthinsäure, untersucht von Baeyer CLV, 257.
Euxanthon, untersucht von Baeyer CLV, 257.
Euxanthonsäure, untersucht von Baeyer CLV, 260.
Evernia prunastri, Untersuchung der darin enthaltenen Säuren, von Stenhouse CLV, 55.
Evernsäure, untersucht von Stenhouse, CLV, 55.

F.

Flechten : Untersuchungen über einige Flechten, von Stenhouse CLV, 50.
Fledermaus-Excremente, untersucht von Popp CLV, 351.
Fumars. Aethyl, untersucht von Henry CLVI, 178.
Furfuranilin, untersucht von Stenhouse CLVI, 199.
Furfurnaphtylamin, untersucht von Stenhouse CLVI, 205.
Furfurol : Untersuchungen von Stenhouse über die Darstellung CLVI, 197, über die Einwirkung auf Anilin 199, auf Toluidin 203, auf Naphtylamin und andere Basen 205.
Furfurtoluidin, untersucht von Stenhouse CLVI, 203.

G.

Gährung, Untersuchungen über dieselbe von Liebig CLIII, 1, 137.
Galle : über den normalen Gehalt derselben an Harnstoff, von Popp CLVI, 88.
Gallussäure : vorläufige Notiz über einige Derivate derselben, von Rembold CLVI, 116.
Gase : Ableitung des Avogadroschen Gesetzes aus der Grundvorstellung der mechanischen Wärmetheorie, von Naumann Suppl. VII, 339; andere Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes, von Zöppritz Suppl. VII, 348, Berichtigung hierzu, von Demselben CLIV, 135.
Gasofen, über einen neuen zur Elementaranalyse, von Glaser Suppl. VII, 213.
Gluconsäure, untersucht von Hlasiwetz und Habermann CLV, 123.
Glycanilosalhydranilid, untersucht von Schiff CLIV, 33.
Glycanilosalhydrotoluid, untersucht von Schiff CLIV, 33.
Glycerin : über die Chlorsalpetersäure- und die Bromsalpetersäure-Aether des Glycerins, von Henry CLV, 164; über zwei neue Metallderivate des Glycerins, von Schottländer CLV, 230; über die Einwirkung von Chlor und dann von Silberoxyd auf Glycerin, von Hlasiwetz und Habermann CLV, 131; über die Einwirkung der Oxalsäure, von Tollens, Weber und Kempf CLVI, 130, von

Tollens und Henninger CLVI, 184, von Tollens CLVI, 142.
Glycochinhydron, untersucht von Schiff CLIV, 245.
Glycole : über ein aromatisches Glycol, von Grimaux CLV, 338.
Glycolsäure : über die Kohlensäureäther des Glycolsäureäthers, von Heintz CLIV, 257.
Glycols. Aethyl, über die Einwirkung von PCl_5 und PBr_5, von Henry CLVI, 175.
Glycosalhydrotoluid, untersucht von Schiff CLIV, 32.
Glycosanilid, untersucht von Schiff CLIV, 30.
Guanidin, neue Synthese desselben nach Bouchardat CLIV, 354.

H.

Harn : über den Uebergang des Alkohols in den Harn, von Lieben Suppl. VII, 236.
Harnsäure, über die Constitution derselben, von Strecker CLV, 177; über die Einwirkung der salpetrigs. Alkalien auf Harnsäure und die Derivate derselben, von Gibbs Suppl. VII, 322.
Harnstoff als normaler und constanter Bestandtheil der Galle, von Popp CLVI, 88; über eine neue Verbindung desselben mit Oxalsäure, von Lubavin Suppl. VIII, 84.
Harnstoffe : zur Kenntnifs der Harnstoffverbindungen, von Menschutkin CLIII, 83; vgl. Schwefelharnstoff.
Hefe vgl. bei Alkoholgährung.
Helicin, über die Darstellung desselben, von Schiff CLIV, 14; über Acetyl- und Benzoylderivate desselben, von Schiff CLIV, 22.
Helicoïdin, über die Darstellung desselben, von Schiff CLIV, 14.
Heptacetylamygdalin, untersucht von Schiff CLIV, 339.
Heptacetylamygdalinsäure, untersucht von Schiff CLIV, 349.
Hexachlorlepiden, untersucht von Dorn CLIII, 356.
Hexahydromesitylen, untersucht von Baeyer CLV, 275.
Homotoluylsäure vgl. Hydrozimmtsäure.
Hydrazobenzolschwefelsäure vgl. Benzidinschwefelsäure.
Hydrocinchonin, untersucht von Caventou und Willm Suppl. VII, 248.
Hydrocumarin und Hydrocumarinsäure, untersucht von Zwenger Suppl. VIII, 32.
Hydrozimmtsäure, über die Synthese derselben, von Fittig und Kiesow CLVI, 245.
Hypogallussäure, über die s. g., von Liechti Suppl. VII, 151.

I.

Inuloïd, untersucht von Popp CLVI, 190.
Isophtalsäure, über dieselbe und einige ihrer Derivate, von Storrs und Fittig CLIII, 283; neues Verfahren zur Synthese derselben, von Meyer CLVI, 275.
Isopinsäure, untersucht von Liechti Suppl. VII, 149.
Isopropyl-Verbindungen, untersucht von Silva CLIII, 135, CLIV, 254.
Isoxylol aus Xylylsäure, untersucht von Fittig und Bieber CLVI, 235; über die Einwirkung von Salpetersäure, von Denselben CLVI, 236.
Iva, untersucht von Planta CLV, 145.
Ivaïn, untersucht von Planta CLV, 150.
Ivaol, untersucht von Planta CLV, 150.

J.

Jodbenzol vgl. Monojodbenzol.
Jodoform : über die Entstehung von Jodoform und Anwendung

dieser Reaction in der chemischen Analyse, von Lieben Suppl. VII, 218, 377; über die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Jodoform, von Gautier CLVI, 262.

Jodphosphonium, Darstellung desselben, nach Baeyer CLV, 269.

β-Jodpropionsäure, über die Einwirkung des Ammoniaks auf dieselbe, von Heintz CLVI, 25.

Jodsäure, über die Eigenschaften derselben, von Ditte CLVI, 335.

Jodsalicylsäure, untersucht von Liechti Suppl. VII, 129.

Jodtoluol vgl. Monojodtoluol.

K.

Knoblauchöl, über die künstliche Darstellung desselben, von Tollens CLVI, 158.

Kohlens. Glycolsäureäthyläther und kohlens. Aethyl-Glycolsäureäthyläther vgl. Carbodiglycolsäureäther und Carboglycolsäureäther.

Kohlens. Natron, vgl. Trona und Ccollpa.

Kohlenwasserstoffe; über die Einwirkung des Kalihydrats auf die Schwefelsäure-Derivate der Kohlenwasserstoffe, von Berthelot Suppl. VII 373; über die Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Jodphosphonium, von Baeyer CLV, 266.

Korksäure vgl. Suberinsäure.

Kresol vgl. Cresol.

Kupfer: über ein phosphors. Kupferoxyd-Natron, von Weineck CLVI, 57.

L.

Lanthopin, untersucht von Hesse CLIII, 57.

Laudanin, untersucht von Hesse CLIII, 53.

Lepiden, über die Darstellung desselben aus Thionessal, von Berlin CLIII, 130; untersucht von Dorn CLIII, 353.

Levulose, über die Einwirkung von Chlor und dann von Silberoxyd, von Hlasiwetz und Habermann CLV, 130.

M.

Manganverbindungen, Untersuchung einiger zur Feststellung des Mol.-Gewichtes des Oxyduls, von Ladenburg Suppl. VIII, 57.

Mekonidin, untersucht von Hesse CLIII, 47.

Menaphtoxylsäure vgl. Naphtalincarboxylsäure.

Mesitylen, über das Verhalten zu Jodphosphonium, von Baeyer CLV, 273.

Meta-Amidotoluolsulfosäure, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 21.

Meta-Chlortoluol, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 79.

Metalle: über die Moleculargewichte einiger Oxydule, von Ladenburg Suppl. VIII, 55.

Metanitro-Paratoluidin, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 14.

Meta-Nitrotoluol, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 11, 16.

Meta-Nitrotoluolsulfosäure, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 18.

Meta-Toluidin, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 75; über gechlortes, von Denselben CLVI, 81.

Methylnaphtalin, untersucht von Fittig und Remsen CLV, 114.

Methylnaphtalinsulfosäure, untersucht von Fittig und Remsen CLV, 115.

Methyl-Toluol, zweifach-gechlortes u. s. w. vgl. Tollylenchlorid u. s. w.

Milchs. Aethyl, über die Einwirkung von PCl_5 und PBr_5, von Henry CLVI, 175.
Mineralwasser: Untersuchung des von Ragaz-Pfäfers, von Planta CLV, 161.
Molybdänsäure: über die Molybdänsäure und ihre Verbindungen, von Ullik CLIII, 368.
Monoallylin, untersucht von Tollens CLVI, 149.
Monobromanthrachinon, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 290.
Monobrombenzol, über die Einwirkung von Natriumamalgam, von Dreher und Otto CLIV, 93; Ueberführung des Brombenzols in Benzolsulfhydrat, von Hübner und Alsberg CLVI, 325.
Monobrombenzoldisulfid, untersucht von Hübner und Alsberg CLVI, 328.
Monobrombenzolsulfhydrat, untersucht von Hübner und Alsberg CLVI, 327.
Monobromnitrobenzole; Untersuchung isomerer, von Hübner und Alsberg CLVI, 311, 316.
Monobromstyrol, untersucht von Glaser CLIV, 155, 168.
Monobromtoluidine, untersucht von Hübner und Wallach CLIV, 298.
Monobromtoluol, über die Einwirkung von Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther, von Wurtz Suppl. VIII, 50; über isomere Monobromtoluole, von Hübner und Wallach CLIV, 293.
Monochlorbenzylsulfosäure, untersucht von Böhler CLIV, 56.
Monochlormaleïnsäure vgl. Chlormaleïnsäure.
Monochlorodinitrin, untersucht von Henry CLV, 168.
Monochlorstyrol, untersucht von Glaser CLIV, 164.
Monojodbenzol, untersucht von Dreher und Otto CLIV, 110.
Monojodsalicylsäure, untersucht von Liechti Suppl. VII, 136.
Monojodtoluol, untersucht von Dreher und Otto CLIV, 173.
Mononitrotoluol vgl. Nitrotoluol.
Morphin, über die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf dasselbe, von Matthiessen und Wright Suppl. VII, 170.
Moschatin, untersucht von Planta CLV, 157.
Muskelkraft, über die Quelle derselben, von Liebig CLIII, 157.

N.

Naphtalin: über einige Naphtalinderivate, die sich den Chinonen anreihen, von Graebe und Ludwig CLIV, 303; über das Verhalten des Naphtalins zu Jodphosphonium, von Baeyer CLV, 276; über die Homologen des Naphtalins, von Fittig und Remsen CLV, 112.
Naphtalincarboxylsäure, über eine neue Synthese derselben, von Eghis CLIV, 250.
Naphtalinsäure, untersucht von Graebe und Ludwig CLIV, 321.
Naphtoësäure: neues Verfahren zur Synthese derselben, von Meyer CLVI, 274.
Naphtylamin, über das Verhalten zu Furfurol, von Stenhouse CLVI, 205.
Nickel: über chroms. Nickeloxydul und chroms. Nickeloxydul-Ammoniak, von Schmidt CLVI, 19.
Nickeloxydulhydrat, Notiz über dasselbe, von Teichmann CLVI, 17.
Nilwasser und **Nilschlamm**, untersucht von Popp CLV, 344.
Nitroacetoxybenzoësäure, untersucht von Heintz CLIII, 343.
Nitro-Aethylbenzol, Untersuchung der verschiedenen Modificationen, von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 206.
Nitro-Aethylbenzolsulfosäure, Untersuchung der verschiedenen Modificationen von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 207 f.

Nitrobenzol, über die Reduction desselben durch Brom- und Chlorwasserstoff, von Baumhauer Suppl. VII, 204.
Nitrobenzylsulfosäure, untersucht von Böhler CLIV, 55.
Nitroisophtalsäure, untersucht von Storrs und Fittig CLIII, 285.
Nitro-Paraacettoluid, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 23.
Nitrosalicylsäure, über die Darstellung derselben, von Schiff CLIV, 14.
β-Nitrotoluidin, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 14; γ-Nitrotoluidin, untersucht von Denselben CLV, 23.
Nitrotoluol, über die isomeren Formen desselben, von Beilstein und Kuhlberg CLV, 1.
Nitrotoluolsulfosäure, vgl. Meta-, Ortho- und Para-Nitrotoluolsulfosäure, auch Dinitrotoluolsulfosäure.

O.

Octochlorlepiden, untersucht von Dorn CLIII, 357.
Octylverbindungen: über das Octylglycol, das Octylchlorhydrin und das Octylenoxyd, von Clermont CLVI, 118.
Octylwasserstoff, über das Verhalten desselben zu Chlorkohlenoxyd, von Clermont und Fontaine CLVI, 226.
Opinsäure, untersucht von Liechti Suppl. VII, 149.
Opiumbasen, Untersuchungen über die chemische Constitution derselben, von Matthiessen und Wright Suppl. VII, 170; Beitrag zur Kenntnifs derselben, von Hesse CLIII, 47.
Ortho-Amidodichlorphenol, untersucht von Seifart Suppl. VII, 202.
Ortho-Amidotoluolsulfosäure, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 28.
Ortho-Nitrodichlorphenol, untersucht von Seifart Suppl. VII, 198.
Orthonitro-Paratoluidin, vgl. γ-Nitrotoluidin.
Ortho-Nitrotoluol, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 23.
Ortho-Nitrotoluolsulfosäure, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 27.
Ortho-Toluidin, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 83.
Ortho-Toluylsäure, untersucht von Fittig und Bieber CLVI, 242.
Ortho-Xylol, untersucht von Fittig und Bieber CLVI, 240.
Oxalursäure, über die Einwirkung von salpetrigs. und von übermangans. Kali, von Gibbs Suppl. VII, 337.
Oximidonaphtol, untersucht von Graebe und Ludwig CLIV, 318.
Oxybenzidin, untersucht von Griefs CLIV, 213.
Oxybenzoësäure, über einige Derivate derselben, von Heintz CLIII, 326.
Oxybenzoylharnstoff, untersucht von Menschutkin CLIII, 93.
Oxybenzuramid, untersucht von Menschutkin CLIII, 96.
Oxybenzuraminsäure, untersucht von Menschutkin CLIII, 84.
Oxyisobuttersäuren, Untersuchungen über dieselben, von Markownikoff CLIII, 228.
Oxylepiden, untersucht von Dorn CLIII, 353.
Oxynaphtochinon vgl. Naphtalinsäure.
Oxyquecksilberdiphenyl, Versuche zur Darstellung eines solchen, von Dreher und Otto CLIV, 125.
Oxysäuren, über die Classification derselben, von Markownikoff CLIII, 246.
Oxysalicylsäure, untersucht von Liechti Suppl. VII, 144.
Oxytoliden, untersucht von Limpricht und Schwanert CLIII, 122.

Ozon: über Ozon und Antozon, von Engler und Nasse CLIV, 215.

P.

Paytin, untersucht von Hesse CLIV, 289.
Payton, untersucht von Hesse CLIV, 290.
Papaverin, untersucht von Hesse CLIII, 75.
Para-Amidotoluolsulfosäure, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 11.
Parabansäure, über die Einwirkung salpetrigs. Alkalien, von Gibbs Suppl. VII, 335.
Paracollidin, untersucht von Ador und Baeyer CLV, 307.
Paramilchs. Aethyl vgl. milchs. Aethyl.
Para-Nitrotoluol, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 6.
Para-Nitrotoluolsulfosäure, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 9.
Paraphenylsulfid, untersucht von Stenhouse CLVI, 332.
Parasulfobenzin, untersucht von Stenhouse CLVI, 332.
Para-Toluidin, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 70.
Paraxylylsäure, über die Constitution derselben, von Fittig und Bieber CLVI, 231.
Pentabenzarbutin, untersucht von Schiff CLIV, 241.
Pentacetylarbutin, untersucht von Schiff CLIV, 240.
Pentacetylphloridzin, untersucht von Schiff CLVI, 5.
Pentachlorbenzole, über zwei isomere, von Otto CLIV, 182.
Pentachlorlepiden, untersucht von Dorn CLIII, 355.
Pentachloroxytoliden, untersucht von Limpricht und Schwanert CLIII, 128.
Perchlormethan, vgl. Chlorkohlenstoff CCl_4.
Persulfocyansäure, über die Einwirkung von Jod- und Chlorwasserstoffsäure, von Glutz CLIV, 39; über das Verhalten zu Anilin, von Demselben CLIV, 44.
Phenol, über eine neue Synthese desselben, von Berthelot CLIV, 132; über einige Umwandlungen desselben, von Barth CLVI, 93; über Dichlorphenol, Dichlornitrophenol und Dichloramidophenol, von Fischer Suppl. VII, 180; über Chlornitrophenole, von Faust und Saame Suppl. VII, 190; über Orthonitrodichlorphenol und ein isomeres Dichlorphenol, von Seifart Suppl. VII, 198.
Phenol-Diazobenzol, untersucht von Griefs CLIV, 212.
Phenolsulfosäure: über die Bromsubstitutionsproducte der Phenolsulfosäuren, von Senhofer CLVI, 102.
Phenylacetylen vgl. Acetenylbenzol.
Phenyläthylchlorür und -bromür, untersucht von Fittig und Kiesow CLVI, 246.
Phenylangelicasäure, untersucht von Fittig und Bieber CLIII, 365.
Phenylbisulfid: über die Umwandlung des Phenylsulfhydrats in Phenylbisulfid, von Dreher und Otto CLIV, 178, von Hübner und Alsberg CLVI, 330.
Phenyljodür vgl. Monojodbenzol.
Phenylpropiolsäure, untersucht von Glaser CLIV, 139; über die Synthese derselben, von Glaser CLIV, 162.
Phenylsulfhydrat vgl. Benzolsulfhydrat und Thiophenol.
Phenylsulfid vgl. Paraphenylsulfid.
Phenylsulfopropionsäure, ein Derivat der Zimmtsäure, untersucht von Valet CLIV, 62.
Phloretin, über die Constitution und Derivate desselben, von Schiff CLVI, 1.
Phloridzin, zur Constitution desselben, von Schiff CLVI, 1.
Phloridzinanilid, untersucht von Schiff CLVI, 9.

Phloroglucin, untersucht von Hlasiwetz und Habermann CLV, 132, 142.
Phlorol, über die Natur desselben, von Fittig und Kiesow CLVI, 252, 257.
Phosgen vgl. Chlorkohlenoxyd.
Phosphorbasen : über neue Platin- u. a. Derivate derselben, von Cahours und Gal CLV, 223, 355; CLVI, 302.
Phtalsäure, über das Verhalten gegen Chromsäure, von Fittig und Bieber CLVI, 241.
Picolin, über die Synthese desselben, von Baeyer CLV, 281.
Platin : über neue Platinderivate der Phosphorbasen, von Cahours und Gal CLV, 223, 355; CLVI, 302; der Arsenbasen, von Demselben CLVI, 304.
Platinchlorid vgl. Chlorplatin.
Populin, über künstliche Bildung desselben, von Schiff CLIV, 1.
Propionsäure : über die Umwandlung des Allylens zu Propionsäure, von Berthelot Suppl. VIII, 47; Untersuchung verschiedener Aetherarten der Propionsäure, von Pierre und Puchot CLIII, 259.
Propionsäure - Quecksilbermonophenyl, untersucht von Dreher und Otto CLIV, 118.
Propionylaldehyd, untersucht von Pierre und Puchot CLV, 363.
Propylalkohol : Gährungs - Propylalkohol und Derivate desselben, untersucht von Pierre und Puchot CLIII, 259.
Propylamin, Mittheilung über dasselbe, von Silva Suppl. VII, 380.
Propylen, über die Darstellung desselben, von Tollens und Henninger CLVI, 156; über die Oxydation desselben mittelst Chromsäure, von Berthelot Suppl. VIII, 47; gebromtes Propylen vgl. Brompropylen.
Propylenchlorobromid, untersucht von Reboul CLV, 216.
Propylenglycol, Untersuchungen über die Haloïdhydrine desselben, von Markownikoff CLIII, 251.
Pseudopurpurin, über die Zusammensetzung desselben, von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 306.
Pseudoschwefelcyan, untersucht von Glutz CLIV, 48.
Pseudo-Toluidin vgl. Meta-Toluidin.
Purpurin, Untersuchungen über dasselbe, von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 304.
Pyridin, über die Einwirkung des Natriums, von Anderson CLIV, 271.
Pyrosmalith, analysirt von Wöhler CLVI, 85.

Q.

Quecksilberdibenzyl, Versuche zur Darstellung desselben, von Dreher und Otto CLIV, 175.
Quecksilberdinaphtyl, untersucht von Otto CLIV, 188.
Quecksilberdiphenyl, untersucht von Dreher und Otto CLIV, 93.
Quecksilberditolyl, untersucht von Dreher und Otto CLIV, 171.
Quecksilbermononaphtyljodür und -bromür, untersucht von Otto CLIV, 189.
Quecksilbermonophenylbromür, untersucht von Dreher und Otto CLIV, 111, 116.
Quecksilbermonophenylchlorür, untersucht von Dreher und Otto CLIV, 112.
Quecksilbermonophenyljodür, untersucht von Dreher und Otto CLIV, 109, 115.
Quecksilbermonotolyljodür, untersucht von Dreher und Otto CLIV, 173.

R.

Rhodanäthylsulfin - Verbindungen, untersucht von Glutz CLIII, 315.

Rhodanverbindungen vgl. Schwefelcyanverbindungen.
Rohrzucker, über die Einwirkung von Chlor und dann von Silberoxyd, von Hlasiwetz und Habermann CLV, 128.
Rufin, über die Einwirkung des Essigsäureanhydrids, von Schiff CLVI, 7.

S.

Säuren : über ein neues Verfahren zur Synthese der organischen Säuren, von Berthelot Suppl. VIII, 44; Synthese aromatischer Säuren, von Wurtz Suppl. VIII, 50; neues Verfahren zur Synthese aromatischer Säuren, von Meyer CLVI, 273; über einige mit der Weinsäure und der Aepfelsäure homologe Verbindungen, von Gal und Gay-Lussac CLV, 248; vgl. Amidosäuren und Oxysäuren.
Salicin : Untersuchungen über Salicinderivate, von Schiff CLIV, 1; über die Einwirkung der Salpetersäure auf Salicin, von Schiff CLIV, 14.
Salicylglycoside : über Anilide und Toluide derselben, von Schiff CLIV, 29.
Salicylsäuren : Untersuchungen über die jodirten Salicylsäuren, von Liechti Suppl. VII, 129.
Salicylwasserstoff : über einige aus demselben entstehende Säuren, von Städeler Suppl. VII, 159; über verschiedene Derivate desselben, von Bäsecke CLIV, 84.
Saliretin, untersucht von Kraut CLVI, 123.
Salpetersäure-Anhydrid, über ein neues Verfahren zur Darstellung desselben, von Odet und Vignon CLV, 255.
Salpetrige Säure : über eine Reaction zur Nachweisung derselben, von Griefs CLIV, 333.
Salylsäure : über α- und β-Salylsäure, von Städeler Suppl. VII, 162, 165.
Schwefeläthylenschweflige Säure, untersucht von Glutz CLIII, 325.
Schwefelcyanäthyl, über das Verhalten zu concentrirter Jodwasserstoffsäure, von Glutz CLIII, 311.
Schwefelcyanäthylen, über einige Derivate desselben, von Glutz CLIII, 313.
Schwefelcyanverbindungen, Untersuchungen über dieselben von Glutz CLIII, 310.
Schwefelharnstoff aus Persulfocyansäure, untersucht von Glutz CLIV, 39.
Schwefels. Ammon-Magnesia, über das Vorkommen derselben in den Lagunen Toscana's, von Popp Suppl. VIII, 1.
Senföl, über die künstliche Darstellung desselben, von Tollens CLVI, 158; über eine Verbindung des Senföls mit saurem schwefligs. Kali, von Böhler CLIV, 59.
Sorbin, über die Einwirkung von Chlor und dann von Silberoxyd, von Hlasiwetz und Habermann CLV, 129.
Stannäthyl- und Stannmethylverbindungen vgl. Zinntriäthyl- und Zinnmethyl.
Stryphninsäure, untersucht von Gibbs Suppl. VII, 326.
Styrol, über einige Derivate desselben, von Glaser CLIV, 154, 163.
Styrolbromür, über die Darstellung desselben, von Glaser CLIV, 154.
Suberinsäure : über Brom-Substitutionsproducte und Derivate derselben, von Gal und Gay-Lussac CLV, 251.
Suberoäpfelsäure, untersucht von Gal und Gay-Lussac CLV, 251.
Suberoweinsäure, untersucht von Gal und Gay-Lussac CLV, 251.
Sulfanilsäure : über die Umwandlung zu Brombenzolsulfosäure und Terephtalsäure, von Meyer CLVI, 291.

Sulfobenzin, vgl. Parasulfobenzin.
Sulfochinolinsäure, untersucht von Lubavin CLV, 313.
Sulfotoluid, untersucht von Otto und Gruber CLIV, 193.
Sumpfgas, über das Verhalten desselben zu Chlorkohlenoxyd, von Berthelot CLVI, 217, 220 f.
Synanthrose, untersucht von Popp CLVI, 181.

T.

Terpentinöl, über das Verhalten zu Jodphosphonium, von Baeyer CLV, 276.
Tetrabenzohelicin, untersucht von Schiff CLIV, 26.
Tetrabenzosalicin, untersucht von Schiff CLIV, 8.
Tetrabromäthylphenol, untersucht von Fittig und Kiesow CLVI, 255.
Tetrabromanthracen, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 281.
Tetrabromevernsäure, untersucht von Stenhouse CLV, 56.
Tetrabrom-Isoxylol, untersucht von Fittig und Bieber CLVI, 236.
Tetracetamygdalinsäure, untersucht von Schiff CLIV, 353.
Tetracetochlorsalicin, untersucht von Schiff CLIV, 13.
Tetracetohelicin, untersucht von Schiff CLIV, 22.
Tetracetohelicinanilotoluid, untersucht von Schiff CLIV, 35.
Tetracetosalicin, untersucht von Schiff CLIV, 9.
Tetrachloranthracen, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 283.
Teträthylsalicin, untersucht von Schiff CLIV, 14.
Thebaïcin, untersucht von Hesse CLIII, 74.
Thebaïn, untersucht von Hesse CLIII, 61.
Thebenin, untersucht von Hesse CLIII, 69.
Thionessal, untersucht von Dorn CLIII, 349.
Thiophenol, über die Umwandlung desselben in Phenylbisulfid, von Dreher und Otto CLIV, 178; vgl. Benzolsulfhydrat.
Thymol, über die Oxydation desselben, von Barth CLIV, 362.
Tolallylsulfür, untersucht von Dorn CLIII, 352.
Tollylen-Verbindungen, untersucht von Grimaux CLV, 338.
Tollylenglycol, untersucht von Grimaux CLV, 342.
Toluidin: über die Einwirkung des Furfurols auf dasselbe, von Stenhouse CLVI, 203; über isomere Toluidine, von Hübner und Wallach CLIV, 300, von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 66.
Toluol, über das Verhalten zu Jodphosphonium, von Baeyer CLV, 271; gebromtes Toluol vgl. Monobromtoluol; vgl. auch Bromnitrotoluole.
Toluolgruppe: über einige Verbindungen derselben, von Limpricht und Schwanert CLIII, 121.
Toluylen: demselben isomere Verbindung, untersucht von Jena und Limpricht CLV, 91; über gebromtes Toluylen, von Limpricht und Schwanert CLV, 71.
Toluylendiamin, Untersuchung desselben durch Koch CLIII, 132.
Toluylenhydrat, untersucht von Limpricht und Schwanert CLV, 62.
Toluylenoxyd, untersucht von Limpricht und Schwanert CLV, 59; über gebromtes, von Denselben CLV, 68, 70.
Traubenzucker, über eine neue Methode zur Bestimmung desselben, von Knapp CLIV, 252; über die Einwirkung von Chlor und dann von Silberoxyd auf Traubenzucker, von Hlasiwetz und Habermann CLV, 123.
Triacetylphloridzin, untersucht von Schiff CLVI, 5.

Triäthylphosphin, über die Einwirkung desselben auf Platinchlorid, von Cahours und Gal CLV, 225; auf Platinchlorid und andere Chloride, von Denselben CLV, 355.
Tribromäthylphenol, untersucht von Fittig und Kiesow CLVI, 256.
Tribromanthracen, untersucht von Graebe und Liebermann Suppl. VII, 279.
Tribromchinolin, untersucht von Lubavin CLV, 318.
Tribromhydrin, untersucht von Henry CLIV, 368; über die Existenz mehrerer Verbindungen von der Zusammensetzung desselben, von Berthelot CLV, 111; CLVI, 343; vgl. Allyltribromid.
Trichlorhydrin: über das Trichlorhydrin und seine Isomeren, von Berthelot CLV, 105.
Trichloroxytoliden, untersucht von Limpricht und Schwanert CLIII, 128.
Trimethylbenzol: Untersuchungen über dasselbe von Fittig und Bieber, CLVI, 231.
Trimethylcarbinol: über die directe Umwandlung von Gährungsbutyljodür in Trimethylcarbinol und dessen Essigäther, von Linnemann CLIV, 130; über directe Umwandlung des Gährungsbutyljodürs in die Aminbase des Trimethylcarbinols und Umwandlung des Gährungsbutylamins in Trimethylcarbinol, von Linnemann CLIV, 367.
Trimethylphosphin, über die Einwirkung desselben auf die Chloride von Platin, Palladium und Gold, von Cahours und Gal CLVI, 304.
γ-Trinitrotoluol, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLV, 26.
Trioxynaphtalin, untersucht von Graebe und Ludwig CLIV, 324.
Trona, Untersuchung der ägyptischen, von Popp CLV, 348.
Tyrosin, Versuche zur Synthese desselben, von Beilstein und Kuhlberg CLVI, 210.

U.

Ueberschwefelblausäure vgl. Persulfocyansäure.
Unterschwefligs. Natrium: über die Darstellung organischer Schwefelverbindungen mittelst desselben, von Otto CLIV, 199.
Ureïde: über die Classification und die Formulirung derselben, von Menschutkin CLIII, 107.
Uroxansäure, untersucht von Strecker CLV, 177.
Usnea barbata, Untersuchung der darin enthaltenen Säure, von Stenhouse CLV, 51.
Usninsäure, untersucht von Stenhouse CLV, 51, 57; β-Usninsäure vgl. Cladoninsäure.

V.

Valeriansäure: Untersuchung verschiedener Aetherarten, von Pierre und Puchot CLIII, 259.
Valerylaldehyd, untersucht von Pierre und Puchot CLV, 364.
Vanadin, Untersuchungen über dasselbe, von Roscoe Suppl. VIII, 95.
Vanadinit, künstlich nachgebildet von Roscoe Suppl. VIII, 109.
Vanadins. Salze, untersucht von Roscoe Suppl. VIII, 101.
Verbindungen: über die Darstellung organischer Schwefelverbindungen mittelst unterschwefligs. Natriums, von Otto CLIV, 199; über eine neue Methode zur Darstellung chlor- und bromhaltiger organischer Verbindungen, von Henry CLVI, 12.

W.

Wärme : über den Einfluſs des Wassers auf die wechselseitige Zersetzung von Salzen und die sie begleitenden Wärmewirkungen, von Marignac CLV, 185; über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und dessen Anwendung auf einige Zersetzungserscheinungen, von Horstmann Suppl. VIII, 112.

Wasser : über den Einfluſs desselben auf die wechselseitigen Zersetzungen von Salzen und über die sie begleitenden Wärmewirkungen, von Marignac CLV, 185.

Wasserstoffsuperoxyd, über die Bildung desselben aus Wasser durch Ozon, von Engler und Nasse CLIV, 226.

Weins. Aethyl, über die Einwirkung von PCl_5, von Henry CLVI, 177.

X.

Xylol : über die chemische Natur des Xylols im Steinkohlentheer, von Fittig CLIII, 265; über das Verhalten des Xylols zu Jodphosphonium, von Baeyer CLV, 272; vgl. Methyl-Toluol.

Xylylsäure, über die Constitution derselben, von Fittig und Bieber CLVI, 231.

Z.

Zersetzung, vgl. bei Wärme.

Zimmtsäure : über die Synthese einer mit der Zimmtsäure homologen Säure, von Fittig und Bieber CLIII, 358; über die Einwirkung von schwefligs. Kali auf Zimmtsäure, von Valet CLIV, 62; Untersuchungen über einige Derivate derselben, von Glaser CLIV, 137.

Zinnchlorobromid, untersucht von Ladenburg Suppl. VIII, 60.

Zinnmethylverbindungen, untersucht von Ladenburg Suppl. VIII, 74.

Zinntriäthyl, untersucht von Ladenburg Suppl. VIII, 63; Zinntriäthyläthylat, untersucht von Demselben Suppl. VIII, 73.

Zucker : zur Kenntniſs einiger Zuckerarten, von Hlasiwetz und Habermann CLV, 120; vgl. die einzelnen Zuckerarten.

Autorenregister.

A.

Ador (E.) und Baeyer, über das Aldehyd-Collidin CLV, 294.
Alsberg (J.) und Hübner, vgl. Hübner und Alsberg.
Anderson (Th.), über die Producte der trockenen Destillation thierischer Materien CLIV, 270.

B.

Bäsecke (H.), über Chlorcumarin CLIV, 84.
Baeyer (A.), über das Euxanthon und die Euxanthinsäure CLV, 257.
—, über die Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Jodphosphonium CLV, 266.
—, über die Synthese des Picolins CLV, 281.
Baeyer (A.) und Ador, vgl. Ador und Baeyer.
Barth (L.), über isomere Kresole CLIV, 356.
—, über einige Umwandlungen des Phenols CLVI, 93.
Baumhauer (H.), die Reduction von Nitrobenzol durch Brom- und Chlorwasserstoff Suppl. VII, 204.
Beilstein (F.) und Kuhlberg, die isomeren Formen des Nitrotoluols CLV, 1.
—, über die isomeren Toluidine CLVI, 66.
—, über einige Derivate des Aethylbenzols CLVI, 206.
Berlin (E.), Darstellung des Lepidens aus Thionessal CLIII, 130.
Berthelot (M.), über die Einwirkung des Kalihydrates auf die Schwefelsäure-Derivate der Kohlenwasserstoffe Suppl. VII, 372.
—, neue Synthese des Phenols CLIV, 132.
—, neue Synthese der Essigsäure vom Acetylen aus CLIV, 134.
—, neues Verfahren zur Synthese der organischen Säuren Suppl. VIII, 44.
—, über das Trichlorhydrin und seine Isomeren CLV, 105; CLVI, 343.
—, über das Verhalten des Chlorkohlenoxyds zu Kohlenwasserstoffen CLVI, 216.
—, über das Verhalten des Chlorkohlenoxyds zu Benzin CLVI, 223.
—, Beiträge zur Kenntniſs des Chlorkohlenoxyds CLVI, 228.
—, über die Analyse von Gasgemischen, welche Chlorkohlenoxyd enthalten CLVI, 229.

Berthelot (M.) und Jungfleisch, über die Chlorverbindungen des Acetylens und die Synthese des Chlorkohlenstoffs Julin's Suppl. VII, 252.
Bieber (P.) und Fittig, vgl. Fittig und Bieber.
Böhler (O.), über einige Sulfosäuren des Benzyls CLIV, 50.
—, über eine Verbindung von Senföl mit saurem schwefligsaurem Kali CLIV, 59.
Bolas (Th.) und Groves, über Brompikrin CLV, 253.
—, über den Vierfach-Bromkohlenstoff CLVI, 60.
Bouchardat (G.), neue Synthese des Guanidins CLIV, 354.

C.

Cahours (A.) und Gal, Untersuchungen über neue Platinderivate der Phosphorbasen CLV, 223.
—, Untersuchungen über neue Derivate des Triäthylphosphins CLV, 355.
—, Untersuchungen über die Einwirkung der Chlorverbindungen des Platins, des Palladiums und des Goldes auf die Phosphine und Arsine CLVI, 302.
Carius (L.), Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin CLV, 35.
—, Bildung von Chlormaleïnsäure aus Benzol CLV, 217.
Caventou (E.) und Willm, über die Einwirkung des übermangansauren Kaliums auf das Cinchonin Suppl. VII, 247.
Chapman (E. T.) und Smith, über die Scheidung der beiden durch Gährung entstandenen Amylalkohole Suppl. VII, 378.
Claus (A.), über Dichlorbromhydrin und seine Zersetzung durch Barythydrat CLIII, 110.
Clermont (P. de), über das Octylglycol und das Octylchlorhydrin CLVI, 118.
Clermont (P. de) und Fontaine, über die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf den Octylwasserstoff CLVI, 226.
Cloëz (S.), über das Eucalyptol CLIV, 372.

D.

Ditte (A.), über die Eigenschaften der Jodsäure CLVI, 335.
Dorn (J.), über das Thionessal, Tolallylsulfür, Lepiden und Oxylepiden CLIII, 349.
Dreher (E.) und Otto, über Quecksilberdiphenyl CLIV, 93.
—, über Quecksilberditolyl CLIV, 171.
—, Notiz über das Verhalten des Dibenzyls in höherer Temperatur CLIV, 176.
—, Notiz über Umwandlung von Thiophenol (Phenylsulfhydrat) in Phenylbisulfid CLIV, 178.

E.

Eghis (A.), neue Synthese der Naphtalincarboxylsäure CLIV, 250.
Engler (C.) und Nasse, Ozon und Antozon CLIV, 215.

F.

Faust (A.) und Saame, über Chlornitrophenole Suppl. VII, 190.
Fischer (F.), Dichlorphenol, Dichlornitrophenol und Dichloramidophenol Suppl. VII, 180.
Fittig (R.), über die chemische Natur des Xylols im Steinkohlentheer CLIII, 265.

Fittig (R.) und Bieber, über die Synthese einer mit der Zimmtsäure homologen Säure CLIII, 358.
—, über die Constitution der Xylylsäure und Paraxylylsäure und eine neue Modification des Dimethylbenzols CLVI, 231.
Fittig (R.) und Kiesow, über die Synthese der Hydrozimmtsäure CLVI, 245.
—, über das Aethylphenol CLVI, 251.
Fittig (R.) und Remsen, über die Homologen des Naphtalins CLV, 112.
Fittig (R.) und Storrs, vgl. Storrs und Fittig.
Fontaine, über die Darstellung des Dibromäthylens CLVI, 260.
Fontaine und Clermont, vgl. Clermont und Fontaine.

G.

Gal (H.) und Cahours, vgl. Cahours und Gal.
Gal (H.) und Gay-Lussac, über einige mit der Weinsäure und der Aepfelsäure homologe Verbindungen CLV, 248.
Gautier (A.), über die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das Jodoform CLVI, 262.
Gay-Lussac (J.) und Gal, vgl. Gal und Gay-Lussac.
Geyerfelt (H. v.), über die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Allylchlorür CLIV, 247.
Gibbs (W.), über die Einwirkung der salpetrigsauren Alkalien auf Harnsäure und die Derivate derselben Suppl. VII, 322.
Gläser (C.), über einen neuen Gasofen zur Elementaranalyse Suppl. VII, 213.
—, Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure CLIV, 137.
Glutz (L.), über Schwefelcyanverbindungen CLIII, 310.
Glutz (L.), Schwefelharnstoff aus Persulfocyansäure CLIV, 39.
—, Persulfocyansäure und Anilin CLIV, 44.
—, Pseudoschwefelcyan CLIV, 48.
Graebe (C.) und Liebermann, über Anthracen und Alizarin Suppl. VII, 257.
Graebe (C.) und Ludwig (E.), über einige Naphtalinderivate, die sich den Chinonen anreihen CLIV, 303.
Griefs (P.), über Diamidonitrophenylsäure, einen neuen Abkömmling der Pikrinsäure CLIV, 202.
—, über Azobenzolschwefelsäure CLIV, 206.
—, über Diamidobenzoësäure CLIV, 325.
Grimaux (E.), über ein aromatisches Glycol CLV, 338.
Groves (Ch. E.) und Bolas, vgl. Bolas und Groves.
Gruber (A.) und Otto, vgl. Otto und Gruber.

H.

Habermann (J.) und Hlasiwetz, vgl. Hlasiwetz und Habermann.
Hallwachs (F.), über Amidodicyansäure CLIII, 293.
Heintz (K. A.), über einige Derivate der Oxybenzoësäure CLIII, 326.
Heintz (W.), über die Kohlensäureäther des Glycolsäureäthers CLIV, 257.
—, über die Einwirkung des Ammoniaks auf α-Chlor- und β-Jodpropionsäure CLVI, 25.
—, über diglycolamidsalpetersaures Silber CLVI, 51.
Henninger und Tollens, vgl. Tollens und Henninger.
Henry (L.), über das Tribromhydrin CLIV, 368; CLVI, 343.
—, über die Chlorsalpetersäure- und die Bromsalpetersäure-Aether des Glycerins CLV, 164.

Henry (L.), über die directe Vereinigung der Allyl-Verbindungen mit Chlorjod und unterchloriger Säure CLV, 322.
—, neue allgemeine Methode zur Darstellung chlor- und bromhaltiger organischer Verbindungen CLVI, 12.
—, über die Einwirkung des Phosphorchlorids und des Phosphorbromids auf verschiedene Aether CLVI, 174.
Hesse (O.), Beitrag zur Kenntnifs der Opiumbasen CLIII, 47.
—, über die weifse Chinarinde von Payta CLIV, 287.
Hlasiwetz (H.) und Habermann, zur Kenntnifs einiger Zuckerarten (Glucose, Rohrzucker, Levulose, Sorbin, Phloroglucin) CLV, 120.
Horstmann (A.), über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und dessen Anwendung auf einige Zersetzungserscheinungen Suppl. VIII, 112.
Hübner (H.) und Alsberg, über die Stellung der Wasserstoffatome im Benzol CLVI, 308.
Hübner (H.) und Wallach, über Monobromtoluol und über die Ableitung isomerer Amidobasen aus einem Kohlenwasserstoffe CLIV, 293.

J.

Jena (A.), über die Benzilsäure oder Diphenylglycolsäure CLV, 77.
—, Notiz über das Dibenzoyl CLV, 104.
Jena (A.) und Limpricht, über das Benzoïn CLV, 89.
Johannsen (E.), über das Verhalten des Platinchlorids gegen Kalk- und Barytwasser CLV, 204.
Jungfleisch (E.) und Berthelot, vgl. Berthelot und Jungfleisch.

K.

Kempf (Th.), Tollens und Weber, vgl. Tollens, Weber und Kempf.
Kiesow (J.) und Fittig, vgl. Fittig und Kiesow.
Knapp (K.), über eine neue Methode zur Bestimmung des Traubenzuckers CLIV, 252.
Koch (G.), über das Toluylendiamin CLIII, 132.
Kraut (K.), über das Saliretin CLVI, 123.
Kuhlberg (A.) und Beilstein, vgl. Beilstein und Kuhlberg.

L.

Ladenburg (A.), über die Moleculargewichte einiger Oxydule Suppl. VIII, 55.
—, über Derivate des Anethols Suppl. VIII, 87.
Lieben (A.), über Entstehung von Jodoform und Anwendung dieser Reaction in der chemischen Analyse Suppl. VII, 218.
—, Alkohol geht in den Harn über Suppl. VII, 236.
—, Nachschrift zur Abhandlung über Entstehung von Jodoform und Anwendung dieser Reaction in der chemischen Analyse Suppl. VII, 377.
Liebermann (C.) und Graebe, vgl. Graebe und Liebermann.
Liebig (J. v.), über die Gährung und die Quelle der Muskelkraft: über die Alkoholgährung CLIII, 1, die Essiggährung CLIII, 137, die Quelle der Muskelkraft CLIII, 157.
Liechti (P.), Untersuchungen über die jodirten Salicylsäuren, die Oxysalicylsäure und Hypogallussäure Suppl. VII, 129.
Limpricht (H.) und Jena, vgl. Jena und Limpricht.

Limpricht (H.) und Schwanert, über einige Verbindungen der Toluolgruppe CLIII, 121.
—, über das Toluylenoxyd oder Desoxybenzoïn $C_{14}H_{12}O$ CLV, 59.
Linnemann (E.), über die directe Umwandlung von Gährungsbutyljodür in Trimethylcarbinol und dessen Essigäther CLIV, 130.
—, directe Umwandlung des Gährungsbutyljodürs in die Aminbase des Trimethylcarbinols und Umwandlung des Gährungsbutylamins in Trimethylcarbinol CLIV, 367.
Lubavin (N.), über Schiel's Chloralursäure Suppl. VIII, 80.
—, über Cinchonin-Chinolin CLV, 311.
Ludwig (E.) und Graebe, vgl. Graebe und Ludwig.

M.

Marignac (C.), über den Einflufs des Wassers auf die wechselseitige Zersetzung von Salzen und die sie begleitenden Wärmewirkungen CLV, 185.
Markownikoff (W.), über die Abhängigkeit der verschiedenen Vertretbarkeit des Radicalwasserstoffs in den isomeren Buttersäuren CLIII, 228.
Matthiessen (A.) und Wright, Untersuchungen über die chemische Constitution der Opiumbasen : über die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Morphin Suppl. VII, 170; über die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Codeïn Suppl. VII, 177; 364.
Menschutkin (N.), zur Kenntnifs der Harnstoffverbindungen CLIII, 83.
Meyer (Lothar), die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte Suppl. VII, 354.
Meyer (Victor), Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole CLVI, 265.

N.

Nasse (O.) und Engler, vgl. Engler und Nasse.
Naumann (A.), das Avogadrosche Gesetz, abgeleitet aus der Grundvorstellung der mechanischen Gastheorie Suppl. VII, 339.
—, über Dampfdichten der Essigsäure CLV, 325.
Naumann (A.) und Vogt, über die Nichtexistenz des Chlorcyanwasserstoffs 2 CyCl . CyH CLV, 170.

O.

Odet und Vignon, über ein neues Verfahren zur Darstellung des Salpetersäure - Anhydrids CLV, 255.
Otto (R.), über zwei isomere Pentachlorbenzole und Bichlorbenzolchlorid CLIV, 182.
—, über Quecksilberdinaphtyl CLIV, 188.
—, über Essigsäure - Quecksilbermonomethyl und Essigsäure-Quecksilbermonoäthyl CLIV, 198.
—, über die Darstellung organischer Schwefelverbindungen mittelst unterschwefligsauren Natriums CLIV, 199.
Otto (R.) und Dreher, vgl. Dreher und Otto.
Otto (R.) und Gruber, über Sulfotoluid CLIV, 193.

P.

Pierre (J.) und Puchot, über einige Gährungs-Alkohole und Derivate derselben CLIII, 259.

Pierre (J.) und Puchot, über den Propionyl-, den Butyryl- und den Valerylaldehyd CLV, 362.
Planta-Reichenau (A. v.), die Iva (Achillea moschata) CLV, 145.
—, die Therme von Ragaz-Pfäfers CLV, 161.
Popp (O.), über das Vorkommen der schwefelsauren Ammon-Magnesia in den Lagunen Toscana's Suppl. VIII, 1.
—, über die Bildungsweise der Borsäure in den Fumarolen Toscana's Suppl. VIII, 5.
—, über das Nilwasser CLV, 344.
—, über die ägyptische Trona CLV, 348.
—, über die Zusammensetzung der Excremente von ägyptischen Fledermäusen CLV, 351.
—, Harnstoff als normaler und constanter Bestandtheil der Galle CLVI, 88.
—, über das chromsaure Chromoxyd CLVI, 90.
—, über die Synanthrose, ein neues Kohlehydrat der Synanthereen CLVI, 181.
—, über das Inuloïd, eine lösliche Modification des Inulins CLVI, 190.
Prudhomme (M.), über die Einwirkung des Acetylens auf das essigsaure Chlor CLVI, 127.
—, über die Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids auf die Chlorkohlenstoffe Θ_2Cl_4 und Θ_2Cl_6 CLVI, 342.
Puchot (E.) und Pierre, vgl. Pierre und Puchot.

R.

Reboul (E.), über die Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Bromäthylen und Brompropylen CLV, 29.
—, über die Jodwasserstoffsäure und die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Bromäthylens und des Brompropylens CLV, 212.
Rembold (O.), vorläufige Notiz über einige Derivate der Gallussäure CLVI, 116.
Remsen (J.) und Fittig, vgl. Fittig und Remsen.
Roscoe (H. E.), Untersuchungen über Vanadin Suppl. VIII, 95.
Rosenthal (G.), über Aethyloxybenzoësäure CLIII, 345.
Roth (E.), über einige Verbindungen von Benzoëaldehyd mit primären Monamiden CLIV, 72.

S.

Saame (E.) und Faust, vgl. Faust und Saame.
Schickendantz (F.), über Ccollpa CLV, 359.
Schiff (H.), Untersuchungen über Salicinderivate CLIV, 1.
—, zur Constitution des Arbutins CLIV, 237.
—, über die Constitution des Amygdalins und der Amygdalinsäure CLIV, 337.
—, zur Constitution des Phloridzins CLVI, 1.
Schmidt (E. A.), über chromsaures Nickeloxydul und chromsaures Nickeloxydulammoniak CLVI, 19.
Schottländer (P.), über zwei neue Metallderivate des Glycerins CLV, 230.
Schützenberger (P.), über die Einwirkung der Schwefelsäure-Anhydrids auf Kohlenstoffsuperchlorid CLIV, 375.
Schuster (A.), über einige Verbindungen des Anisaldehyds mit neutralen Amiden CLIV, 80.
Schwanert (H.) und Limpricht, vgl. Limpricht und Schwanert.
Seifart (O.), Orthonitrodichlorphenol und ein isomeres Dichlorphenol Suppl. VII, 198.

Senhofer (C.), über Bromphenolsulfosäuren CLVI, 102.
Silva (R. D.), über buttersaures und valeriansaures Isopropyl CLIII, 135.
—, über einige Isopropylverbindungen CLIV, 254.
—, über das Propylamin Suppl. VII, 380.
Smith (M. H.) und Chapman, vgl. Chapman und Smith.
Städeler (G.), vorläufige Mittheilung über einige aus dem Salicylwasserstoff entstehende Säuren Suppl. VII, 159.
—, über die Einwirkung des Wasserstoffs auf Perchlormethan Suppl. VII, 168.
Stenhouse (J.), über Chloranil und Bromanil Suppl. VIII, 13.
—, über einige Flechten CLV, 50.
—, über Furfuranilin und Furfurtoluidin CLVI, 197.
—, über Paraphenylsulfid und Parasulfobenzin CLVI, 332.
Storrs (H. E.) und Fittig, über die Isophtalsäure und einige ihrer Derivate CLIII, 283.
Strecker (A.), über Uroxansäure und die chemische Constitution der Harnsäure CLV, 177.

T.

Teichmann (H.), Notiz über Nickeloxydulhydrat CLVI, 17.
Tollens (B.), Bemerkungen über die Darstellung des Allylalkohols CLVI, 142.
—, Untersuchung des Monoallylins CLVI, 149.
—, Haloïdäther des Allylalkohols CLVI, 151.
—, Versuche, den Allylalkohol mit Wasserstoff zu verbinden CLVI, 159.
—, Verbindungen des Allylalkohols mit Brom und Chlor CLVI, 164.
Tollens (B.) und Henninger, Darstellung des Allylalkohols CLVI, 134.
Tollens (B.), Weber und Kempf, über den Ameisensäure-Allyläther CLVI, 129.

U.

Ullik (F.), über Molybdänsäure und ihre Verbindungen CLIII, 368.

V.

Valet (C.), über Phenylsulfopropionsäure, ein Derivat der Zimmtsäure CLIV, 62.
Vignon und Odet, vgl. Odet und Vignon.
Vogt (E.) und Naumann, vgl. Naumann und Vogt.

W.

Wallach (O.) und Hübner, vgl. Hübner und Wallach.
Wanklyn (A.), über die Verbindungen des acetylirten Aethyls, eine neue Classe von Derivaten der Aethylreihe CLIII, 263.
Weber (R.), Tollens und Kempf, vgl. Tollens, Weber und Kempf.
Weineck (J.), über ein phosphorsaures Kupferoxyd-Natron CLVI, 57.
Willm (E.) und Caventou, vgl. Caventou und Willm.
Wöhler (F.), Analyse des Pyrosmaliths CLVI, 85.
Wright (C. R. A.) und Matthiessen, vgl. Matthiessen und Wright.
Wurtz (A.), Synthese aromatischer Säuren Suppl. VIII, 50.
—, über das feste Cresol CLVI, 258.

Z.

Zöppritz (K.), Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes Suppl. VII, 348.

Zöppritz (K.), Berichtigung zu der Ableitung des Avogadro-schen Gesetzes CLIV, 135.

Zwenger (C.), über Cumarsäure, Hydrocumarin und Hydrocumarinsäure Suppl. VIII, 23.

Ausgegeben den 16. December 1870.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

